



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TRABAJO FIN DE ESTUDIOS

Título

Determinación de la tensión superficial de tensoactivos
mediante capilaridad

Autor/es

SONIA CALVO BARBERÍA

Director/es

RODRIGO MARTÍNEZ RUIZ y JUDITH MILLÁN MONEO ,

Facultad

Facultad de Ciencia y Tecnología

Titulación

Grado en Química

Departamento

QUÍMICA

Curso académico

2017-18



Determinación de la tensión superficial de tensoactivos mediante capilaridad ,
de SONIA CALVO BARBERÍA

(publicada por la Universidad de La Rioja) se difunde bajo una Licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported.

Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los titulares del copyright.

© El autor, 2018

© Universidad de La Rioja, 2018

publicaciones.unirioja.es

E-mail: publicaciones@unirioja.es



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

Facultad de Ciencia y Tecnología

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE TENSOACTIVOS MEDIANTE CAPILARIDAD

Realizado por:

Sonia Calvo Barbería

Tutelado por:

Rodrigo Martínez Ruiz

Judith Millán Moneo

Logroño, Febrero, 2018

ÍNDICE

1. RESUMEN/ABSTRACT	1
2. OBJETIVOS	3
3. INTRODUCCIÓN	
3.1. Interfase	5
3.2. Tensión superficial	6
3.3. Métodos para medir la tensión superficial	8
3.3.1. Capilaridad	13
3.4. Adsorción	17
3.5. Tensoactivos o Surfactantes	24
4. METODOLOGÍA	
4.1. Procedimiento experimental	27
4.2. Medida de la capilaridad	30
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
5.1. Disoluciones de SDS en ausencia de NaCl	36
5.2. Disoluciones de SDS en presencia de NaCl	40
6. CONCLUSIONES	47
7. ANEXOS	
7.1. Fotografías del ascenso capilar	49
7.2. Tablas de resultados	59

1. RESUMEN

A lo largo de los años se ha estudiado el comportamiento de las distintas interfases, al igual que sus principales propiedades tales como, por ejemplo, la tensión superficial. Gracias a las investigaciones llevadas a cabo, ahora se entiende porqué algunos insectos pueden caminar sobre el agua o porqué las cerdas de un pincel se mantienen unidas cuando este se encuentra sumergido en algún líquido.

En este trabajo se han ilustrado algunos de estos aspectos quimicofísicos relacionados con la interfase y la tensión superficial, para la posterior comprensión de los resultados obtenidos en el laboratorio.

Para ello, se ha estudiado el comportamiento de la tensión superficial y la adsorción en una interfase aire-líquido para disoluciones acuosas de dodecil sulfato sódico (SDS) a concentración variable en ausencia y en presencia de un electrolito fuerte (NaCl) mediante la técnica de capilaridad. Con este fin, se ha construido el dispositivo de medida de capilaridad y se han medido los ascensos capilares de estas disoluciones aplicando el software ImageJ. Para el estudio de los resultados obtenidos para la adsorción se han aplicado dos modelos:

- Un modelo de adsorción sencillo, en el que las actividades de los componentes de la disolución son iguales a sus concentraciones.
- Un modelo de adsorción aplicando la ley de Debye-Hückel, en el que se consideran los coeficientes de actividad

Los resultados obtenidos en el laboratorio dan lugar a una mayor adsorción del SDS en la interfase en presencia de NaCl; aunque en menor medida a la esperada de acuerdo con los resultados bibliográficos para ambos modelos de adsorción. Esto puede deberse a la sencillez del dispositivo experimental con respecto al bibliográfico, por lo que sería deseable implementar diversas mejoras tal y como está actualmente diseñado.

1. ABSTRACT

During the last few years, the behaviour of the different interfaces has been studied, as well as its main characteristics such as, surface tension. Thanks to the research carried out, it is now understood why some insects can walk on water or why the bristles of a brush are held together when it is submerged in some liquid.

In this work some of these chemicophysical aspects have been illustrated, for the later comprehension of the results obtained in the laboratory.

To this end, the behaviour of surface tension and adsorption at an air-liquid interface for aqueous solutions of sodium dodecyl sulphate (SDS) at variable concentration in the capillarity has been studied. For this purpose, a capillary measuring device has been constructed and the capillary ascents of these solutions have been measured by applying the ImageJ software. For the study of the results obtained for the adsorption, two models have been applied:

- A simple adsorption model, in which the activities of the components of the solution are equal to their concentrations.
- An adsorption model applying the Debye-Hückel law, in which activity coefficients are considered.

The results obtained in the laboratory indicate a greater adsorption of the SDS at the interface in the presence of NaCl; although to a lesser amount than expected according to the bibliographic results for both adsorption models. This may be due to the simplicity of the experimental device employed in this work with respect to the found in bibliography, so it would be desirable to implement various improvements to the current design.

2. OBJETIVOS

- Profundizar e ilustrar los conceptos quimicofísicos de isoterma de Gibbs, adsorción, capilaridad y tensión superficial.
- Construir un dispositivo experimental para realizar medidas de capilaridad.
- Observar el comportamiento de la tensión superficial al añadir distinta concentración de surfactante, basándonos en las medidas de alturas y los radios obtenidos para los meniscos de capilaridad.
- Hallar la tensión superficial y la adsorción para cada una de las disoluciones de trabajo del surfactante dodecil sulfato de sodio (SDS) en agua.
- Comparar la adsorción en la interfase en disoluciones acuosas de SDS en ausencia y presencia de un electrolito fuerte (NaCl 0,1 m).
- Comparar dos modelos de isoterma de adsorción diferentes para los resultados obtenidos en el laboratorio: un modelo sencillo (en el que la actividad de los distintos componentes se considera igual a su concentración) y un modelo obtenido aplicando la ley de Debye-Hückel (que considera la corrección debida a los coeficientes de actividad).

3. INTRODUCCIÓN

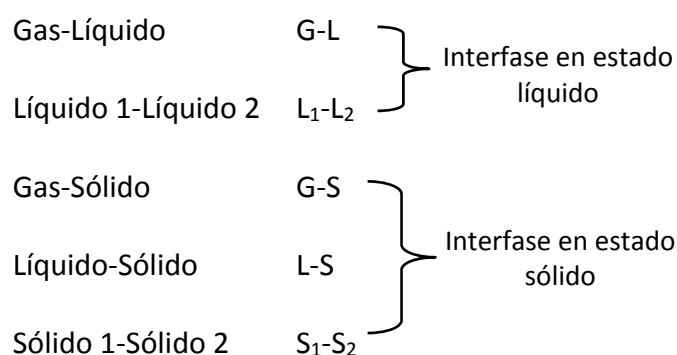
3.1. INTERFASE

Las interfases están presentes en la mayoría de los procesos que nos rodean. Aunque no se aprecian a simple vista, tienen gran importancia en el comportamiento de los distintos sistemas.

Se denomina interfase¹, a la región de grosor finito formada por dos fases homogéneas donde las propiedades cambian, a menudo drásticamente, de una fase a otra.

Si se conocen las propiedades de la interfase, podemos obtener información sobre procesos químicos, tales como la conversión catalítica de gases residuales en la postcombustión o la respiración de nuestro organismo.

Hay distintos tipos de interfases, éstas se pueden clasificar según la naturaleza de las fases en contacto:



La interfase Gas-Líquido se puede encontrar en las espumas. La interfase Gas-Sólido es importante en procesos de catálisis heterogénea y la Líquido-Sólido aparece en la elaboración de barnices de pinturas y ropas impermeables. Un ejemplo en el que mejor se aprecia la interfase es en la mezcla agua-aceite. En este caso se tiene una interfase Líquido-Líquido.



Figura 1: Interfase aceite-agua².

¹G.T. Barnes, I.R. Gentle, Interfacial Science. An introduction; Oxford University Press Inc. (New York, 2005)

² <http://cienciaweb.com> (Febrero 2018)

3.2. TENSION SUPERFICIAL

En un sistema en equilibrio, la energía libre (G) es mínima. Si en el sistema existe una interfase, se espera que ésta contribuya a la energía libre en proporción a su área:

$$G = \gamma \cdot A + \dots \quad (1)$$

donde γ es la tensión superficial y A es el área de la interfase.

Si el sistema es estable, la tensión superficial es positiva. En caso contrario, un incremento del área reduciría la energía libre, así la superficie de la interfase se expandiría espontáneamente.

La interfase tiende a ocupar la mínima superficie para minimizar la energía libre del sistema, por ello tiende a adoptar forma esférica. La tensión superficial se puede estudiar como una fuerza. Así, esta fuerza hace que las gotas sean esféricas.

La tensión superficial γ es la fuerza por unidad de longitud (F) que actúa tangencialmente (δx) sobre la interfase:

$$\gamma = \frac{F}{\delta x} \quad (2)$$

Sus unidades en el sistema internacional son $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$.

Este fenómeno se puede apreciar en la Figura 2. Las fuerzas atractivas que actúan sobre una molécula alejada de la superficie se encuentran compensadas isotrópicamente. En cambio, las moléculas de la superficie no tienen compensación, por lo que sufren una fuerza total hacia el interior, por esta razón el sistema tiende a minimizar su superficie y adquirir forma esférica.

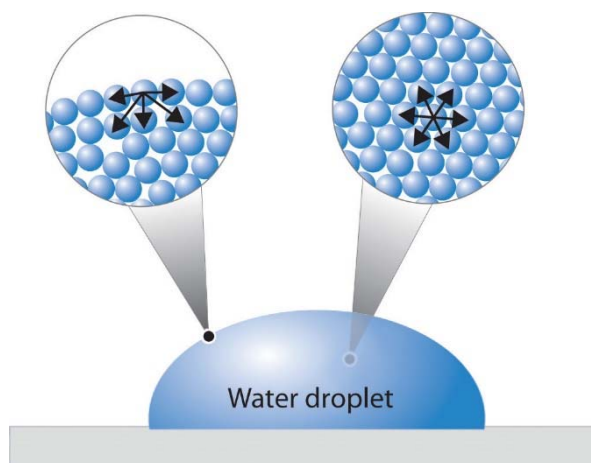


Figura 2: Fuerzas actuando sobre las distintas moléculas³.

³ <https://chem.libretexts.org> (Febrero 2018)

Uno de los factores que hay que tener en cuenta para hallar la tensión superficial es el ángulo de contacto (θ).

Cuando una gota de líquido se sitúa sobre una superficie sólida, da lugar a una interfase triple, formada entre la fase sólida, líquida y gaseosa. La gota se moverá debido a las fuerzas producidas por estas tres tensiones superficiales hasta alcanzar una posición de equilibrio. El ángulo que se forma entre la superficie sólida y la tangente de la superficie líquida en la línea de contacto con la sólida es conocido como ángulo de contacto. (ver Figura 3).

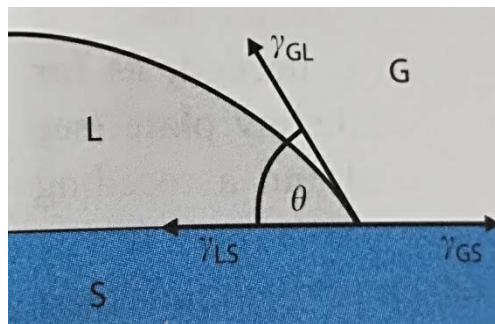


Figura 3: Ángulo de contacto¹.

En la Figura anterior podemos observar las distintas fases y sus correspondientes tensiones superficiales:

L: fase líquida

S: fase sólida

G: fase gas

γ_{LS} : tensión superficial interfase Líquido-Sólido

γ_{GL} : tensión superficial interfase Gas-Líquido

γ_{GS} : tensión superficial interfase Gas-Sólido

θ : ángulo de contacto

3.3. MÉTODOS PARA MEDIR LA TENSIÓN SUPERFICIAL

Hay numerosos métodos para medir la tensión superficial. Dependiendo del tipo de interfase se elige un método u otro.

Lámina de Wilhelmy

Es el método más sencillo, es utilizado para medir tensiones superficiales de una interfase gas-líquido.

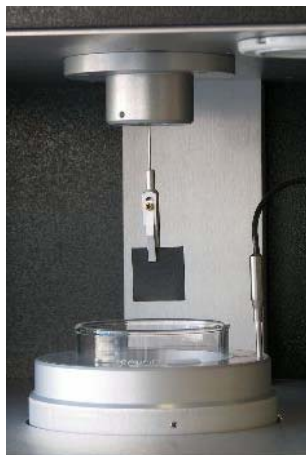


Figura 4: Método de lámina de Wilhelmy.⁴

Este método consiste en sumergir una lámina fina, sujetándola verticalmente, a través de la superficie de un líquido y medir la fuerza que actúa sobre ella, tal y como se observa en la Figura 5. Si la lámina está mojada por el líquido se forma un menisco que pasa por la superficie del líquido, formando el denominado ángulo de contacto.

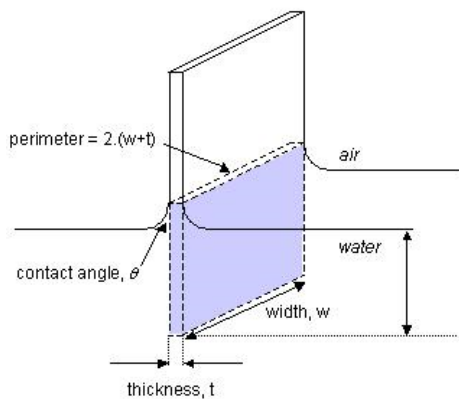


Figura 5: Esquema del método⁵.

El menisco estará en contacto con la lámina a lo largo de una línea de longitud $L=2(w+t)$ (perímetro), siendo w la longitud horizontal y t la anchura de la lámina. A lo largo de la

⁴ <http://www.firsttenangstroms.com/products/dca100/dca100.html> (Febrero 2018)

⁵ Tensión superficial e interfases; apuntes de Química Física III, Grado en Química, Universidad de la Rioja.

línea de contacto, la superficie del líquido será vertical. Por lo tanto, la tensión superficial sobre esta línea se puede determinar a partir de la siguiente ecuación:

$$F = \gamma \cdot 2(w + t) = \gamma \cdot L \quad (3)$$

Puesto que F , w y t se pueden medir⁵, la tensión superficial se puede determinar aplicando la ecuación (3).

Antiguamente, las láminas de Wilhelmy estaban hechas por diversos materiales. Los más comunes eran mica o cristal, pero debían ser elaborados siguiendo determinados procedimientos para conseguir que la superficie estuviese limpia y el ángulo de contacto fuese cero. En la actualidad se utiliza papel cromatográfico.

Anillo de Du Noüy

Es una variante del método de Wilhelmy. En este caso, se usa un anillo que se coloca en horizontal, en vez de una lámina fina.



Figura 6: Método anillo Du Noüy⁶.

La expresión de la fuerza atribuida a la tensión superficial es simple:

$$F = 2 \cdot \gamma \cdot 2\pi r \quad (4)$$

siendo r el radio del anillo.

⁶ http://www.infoserv.de/hosting/lauda/website_es.nsf/urlnames/td1c_methode (Febrero 2018)

Esta ecuación está simplificada ya que debido a la compleja geometría de la superficie, se debe realizar una corrección.

Medida del peso o volumen de gota

En esta técnica se mide el peso de las gotas que caen de un capilar. Una gota de líquido se encuentra colgando sobre la punta del capilar, esta se mantiene debido a la tensión superficial del líquido. (Figura 7).

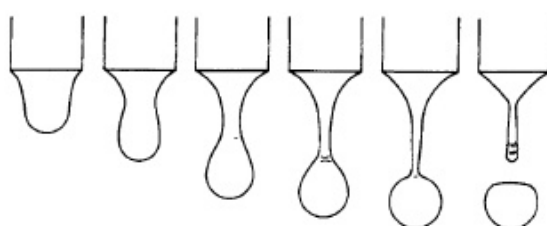


Figura 7: Método peso de gota⁷.

Si asumimos que la fuerza ejercida por la gravedad, debida al peso de la gota, antes de la separación, se equilibra con la fuerza ejercida hacia arriba, debida a la tensión superficial en la línea de contacto con la punta del capilar, se puede determinar:

$$mg = 2\pi r\gamma \quad (5)$$

donde:

m: masa de la gota

g: constante gravitacional

r: radio de la gota

γ : tensión superficial

El peso total de las gotas separadas es la medida, pero hay que realizar una corrección debido a que queda una fracción de líquido residual en el capilar. Para ello, se añade un factor de corrección que depende del radio del capilar y el volumen de la gota. Es el método más fácil y rápido.

⁷ A.W. Adamson, A.P. Gast, Physical Chemistry of Surfaces, John Wiley and Son, Inc. (New York, 1997)

Presión máxima de burbuja

En esta técnica, se forma una burbuja de un gas inerte debajo de un capilar sumergido en un líquido. El radio de la burbuja disminuye hasta su mínimo cuando el radio es igual al del capilar, después vuelve a aumentar (Figura 8).

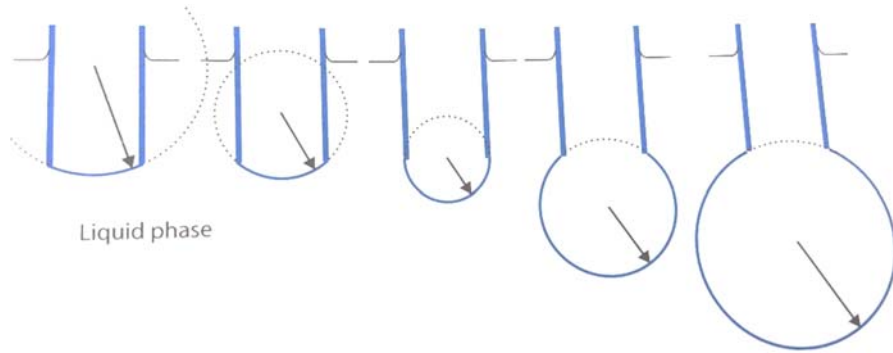


Figura 8: Formas de la burbuja en un líquido durante el desarrollo del método¹.

La presión del gas dentro de la burbuja aumenta, pasa por su máximo, y después decrece, según la ecuación de Laplace¹

$$P^{\alpha} - P^{\beta} = \frac{2\gamma}{r} \quad (6)$$

donde P^{α} y P^{β} son las presiones en las fases α y β , respectivamente.

Como el radio de la burbuja se conoce cuando la presión es mínima (es igual al radio del capilar), la tensión superficial se puede calcular aplicando la ecuación de Laplace.

Indicadores de aceites

Esta técnica se utiliza cuando no hay medios mecánicos para medir la tensión superficial o para comprobar de una manera rápida el efecto sobre una superficie tratada o no tratada.

Se coloca una gota de aceite en la superficie del líquido a estudiar y se observa su extensión, dicha extensión ($\theta = 0$) ocurre cuando:

$$\gamma_{AS} \geq \gamma_{AO} + \gamma_{OS} \quad (7)$$

donde:

A: aire

O: aceite (oil)

S: subfase (sólido o líquido)

La medida se realiza con una serie de aceites cuya tensión superficial con el aire sea conocida.

El método de medida de la tensión superficial por capilaridad se desarrollará en un punto único del Trabajo Fin de Grado debido a que es el método llevado a cabo en este trabajo.

3.3.1. Capilaridad

En este método se sumerge un tubo capilar en un recipiente con líquido. El nivel de líquido en el capilar es distinto al nivel en el recipiente. El líquido asciende (o desciende) hasta alcanzar una situación de equilibrio (ver Figura 9).

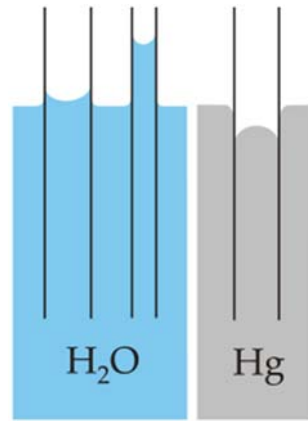


Figura 9: Efecto de la capilaridad³.

Este efecto se produce debido a la tensión superficial, ya que es esta la que soporta el peso de la columna del líquido, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\gamma \cos \theta 2\pi r_c = \Delta \rho g h \pi r_c^2 \quad (8)$$

donde:

$\Delta \rho$: diferencia de densidad entre las dos fases

g : constante gravitacional

h : altura que alcanza la columna en el capilar

r_c : radio del capilar

En la situación en la que el líquido moja perfectamente la pared del capilar el ángulo de contacto es cero ($\theta=0$; $\cos\theta=1$). Por tanto, obtenemos la siguiente ecuación para la tensión superficial:

$$\gamma = \frac{1}{2} \Delta \rho g h \pi r \quad (9)$$

Como se conocen todas las variables, se puede calcular la tensión superficial de acuerdo con la ecuación (9).

La medida de la altura que alcanza el líquido en el capilar se toma desde la parte inferior del menisco como se muestra en la Figura 10.

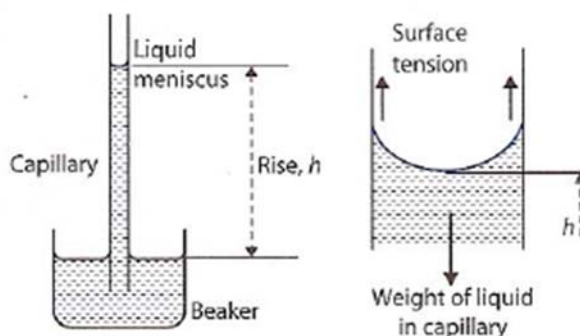


Figura 10: Representación de las partes del método de capilaridad⁵.

Obtener la tensión superficial mediante este método es muy difícil, debido a que el material debe estar muy limpio y conseguir una situación en la que el ángulo de contacto sea cero. Al tratar con líquidos puros se puede conseguir, pero con disoluciones es más complicado puesto que el capilar adsorbe parte del soluto provocando que el ángulo de contacto no sea cero ($\theta \neq 0$).

Al efecto de la capilaridad se le puede aplicar la ecuación de Laplace:

$$P^{atm} - P = \frac{2\gamma \cos\theta}{r_c} \quad (10)$$

donde:

P^{atm} : presión atmosférica

P: presión del medio

γ : tensión superficial

r_c : radio del capilar

La diferencia de presiones es igual al peso del líquido de la columna:

$$P^{atm} - P = \Delta \rho g h \quad (11)$$

siendo;

$\Delta \rho$: diferencia de densidad entre las dos fases

h: altura que alcanza el líquido en el capilar

Al igualar ambas ecuaciones, (10) y (11), obtenemos:

$$\gamma = \frac{\Delta \rho g h r_c}{2 \cos \theta} \quad (12)$$

En la ecuación (12) se tiene en cuenta el ángulo de contacto (θ), aunque la situación ideal se da cuando $\theta=0$ ($\cos\theta=1$). La expresión (12) es aproximada, ya que es complicado conseguir un ángulo de contacto nulo, incluyendo además las desviaciones de la esfericidad de la interfase.

La curvatura de la superficie en los puntos de la interfase es el resultado de la diferencia de presiones entre la fase gas y líquido. Siguiendo la ley de Young-Laplace, para un sistema con dos radios de curvatura, la diferencia de presiones viene dada por⁸:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (13)$$

donde R_1 y R_2 , son el radio ecuatorial y axial.

Siguiendo diversas consideraciones geométricas⁹, la superficie del menisco se puede representar como una superficie elíptica con un eje axial (R_z) y otro ecuatorial (R_x), tal y como se muestra en las Figuras 11 y 12.

⁸ C. Huck-Iriart, A. De-Candia, J. Rodriguez and C. Rinaldi; Determination of Surface Tension of Surfactant Solutions through Capillary Rise Measurements: An Image-Processing Undergraduate Laboratory Experiment, *J. Chem. Educ.* **93**, 1647 (2016)

⁹ A.W. Adamson, A.P. Gast, Physical Chemistry of Surfaces, John Wiley and Son, Inc.(New York, 1997)

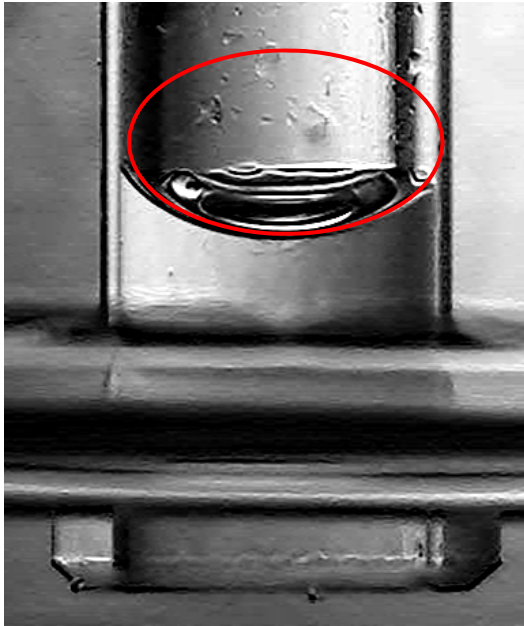


Figura 11: Vista del menisco del capilar

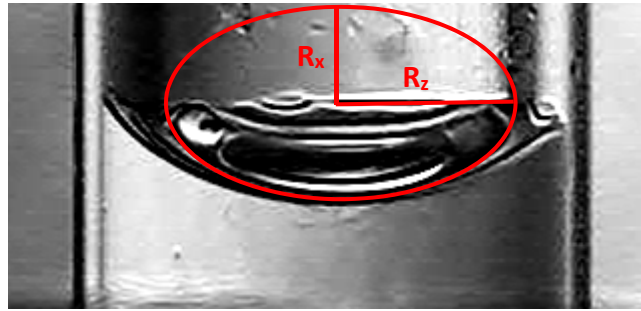


Figura 12: Ampliación del menisco del capilar

En este caso se obtiene la siguiente fórmula para calcular la tensión superficial:

$$\gamma = \rho_l g h_{\min} \frac{R_x^2}{2R_z} \quad (14)$$

donde:

ρ_l : densidad de la disolución

h_{\min} : altura de la columna de disolución

R_x y R_z : radios ecuatorial y axial, respectivamente

3.4. ADSORCIÓN

Se puede denominar adsorción (Γ) a la tendencia de un componente a tener una mayor o menor concentración en la interfase que en las fases adyacentes. Se denomina adsorbato a la sustancia adsorbida sobre una fase o superficie (adsorbente).

A veces, la adsorción se puede observar sin problema, como en un cambio de presión cuando un gas es adsorbido en un sólido, pero otras veces no, como al cambiar la tensión superficial de la disolución. Este concepto debe ser refinado, ya que es necesaria una medida cuantitativa de este fenómeno. Un sistema que contiene una interfase puede ser dividido en tres regiones: fase β , fase α e interfase. Esto se puede observar en las siguientes figuras:

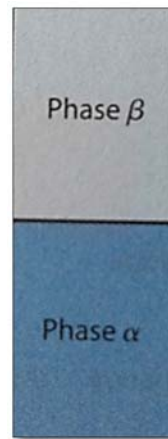


Figura 13: Representación sistema con dos fases.

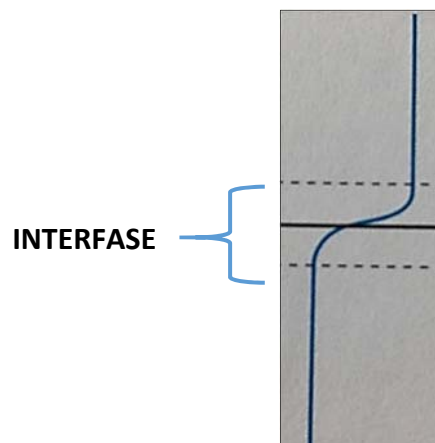


Figura 14: Representación interfase del sistema.

Al analizar una propiedad extensiva (B) del sistema, el valor de la propiedad se expresa como:

$$B = B^{\alpha} + B^{\beta} + B^{\sigma} \quad (15)$$

siendo;

B^{α} : valor de la propiedad B en la fase α

B^{β} : valor de la propiedad B en la fase β

B^{σ} : valor de la propiedad en exceso

El valor total de la propiedad B, es, a menudo, conocido. Sin embargo, conocer los tres valores por separado es muy difícil. Una aproximación a este problema es la denominada magnitud en exceso. En ella se aplica el concepto de interfase de tensión.

La magnitud de exceso se puede representar como la diferencia entre la magnitud real y la modelo:

$$B_{exceso} = B^{\sigma} = B_{real} - B_{modelo} \quad (16)$$

Hay que tener en cuenta que todo el volumen se les asigna a las fases puras:

$$V = V^{\alpha} + V^{\beta} \quad (17)$$

$$V^{\sigma} = 0$$

El volumen es importante porque es una variable que relaciona magnitudes extensivas con intensivas.

Un ejemplo de ello es la variable intensiva de concentración, relacionada con la magnitud extensiva cantidad de sustancia n_i como:

$$\begin{aligned} n_{ireal} &= C_i \cdot V \\ n_{imodelo} &= C_i^{\alpha} \cdot V^{\alpha} + C_i^{\beta} \cdot V^{\beta} \\ n_{iexceso} = n_i^{\sigma} &= n_{ireal} - n_{imodelo} = C_i \cdot V - (C_i^{\alpha} \cdot V^{\alpha} + C_i^{\beta} \cdot V^{\beta}) \end{aligned} \quad (18)$$

donde:

n_i : cantidad de sustancia del componente i

C_i : concentración del componente i

V: volumen

, siendo α y β las fases del sistema.

Para definir el concepto de adsorción es necesario utilizar el término n_i^σ . A este término se le denomina adsorción total, mientras que la adsorción se refiere al término por unidad de área:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A} \quad (19)$$

La adsorción y las magnitudes en exceso dependen de la posición de la superficie de tensión.

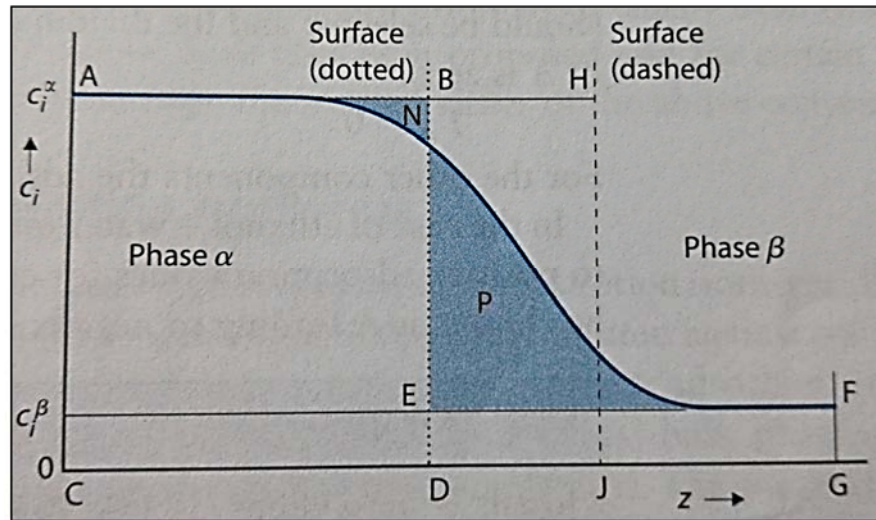


Figura 15: Representación de concentración (C_i) frente a la distancia desde la interfase hasta la fase real y modelo.¹

En la Figura 15 se puede ver la representación de concentración de componente i frente a la distancia a la interfase. Al estar en una fase acuosa, por ejemplo de SDS, va a haber concentración en la fase acuosa y en la interfase, pero en el aire va a ser cero. La situación real va a ser aquella en la que la interfase abarque toda la curva, pero se debe poner una superficie modelo. Para ello se pone un límite en alguna posición.

Si situamos el límite en BD tenemos una cantidad de concentración (representada por el área N) que la asumimos en exceso en la fase α pero no consideramos gran cantidad (P). En este caso la adsorción podría ser negativa.

En cambio, si establecemos el límite en HJ, perdemos poca cantidad (área azul a la derecha del límite) pero ganamos el área desde el límite a la izquierda.

Si se escoge un punto en el que N y P sean iguales, la adsorción sería cero.

Dependiendo de esta posición, la magnitud en exceso y la adsorción pueden ser positivas, negativas o nulas. Es necesario un convenio para situar la interfase de tensión.

Uno de los convenios más utilizados, y es el que se usa en este trabajo, es el convenio de Gibbs. Dicho convenio establece que la adsorción del componente mayoritario sea cero:

$$\Gamma_A = 0 \quad (20)$$

En una situación agua-surfactante, como es el caso de este TFG, el componente mayoritario es el agua, por tanto, su adsorción es la considerada como cero.

Los resultados obtenidos para la adsorción se representan mediante isothermas de adsorción. Se trata de una gráfica, obtenida a temperatura constante, en la que se representa la adsorción del adsorbente frente a alguna magnitud relacionada con el adsorbato. Un par de ejemplos de adsorción serían:

- La adsorción de ácido acético en carbón activo.
- La utilización de catalizadores de los coches: Son compuestos metálicos de Platino, Rodio o Paladio que convierten los gases nocivos generados en la combustión de la gasolina en otros menos nocivos para el medio ambiente. Para que esto ocurra, el gas debe adsorberse en la superficie del catalizador.

Uno de los modelos de isoterma más aplicados es la isoterma de Gibbs. La isoterma de Gibbs establece una relación entre las variaciones de la tensión superficial del sistema con el potencial químico de sus componentes, a temperatura constante⁸. Aplicando la isoterma de Gibbs al sistema de este trabajo, que consiste en disoluciones acuosas de dodecil sulfato sódico (SDS), se tiene que:

$$(d\gamma_{\text{SDS}})_T = -\sum_i \Gamma_{i(j)} d\mu_i \quad (21)$$

siendo;

$\Gamma_{i(j)}$: adsorción del componente i (SDS) sobre el disolvente j (agua)

μ_i : potencial químico del componente i (SDS)

T: temperatura de trabajo

Para el potencial del componente i (SDS) a temperatura constante se tiene que:

$$d\mu_i = RTd(\ln a_i) \quad (22)$$

donde a_i es la actividad de dicho componente i (SDS) y R la constante de los gases ideales ($R=8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Por tanto, aplicando la ecuación (22) en la ecuación (21), se obtiene:

$$\frac{-d\gamma}{RT} = \sum_i (\Gamma_i d\ln(a_i)) \quad (23)$$

Suponemos que la actividad es proporcional a la concentración, ya que estamos trabajando con disoluciones muy diluidas:

$$\frac{-d\gamma}{RT} = \sum_i (\Gamma_i d\ln(c_i)) \quad (24)$$

Aplicando la ecuación (24) para un sistema con dos componentes (A, B), en el que la adsorción de A es considerada como cero (en este trabajo la del agua), se tiene que:

$$\frac{-d\gamma}{RT} = \Gamma_B d\ln(c_B) \quad (25)$$

y despejando la adsorción del componente B, se tiene:

$$\Gamma_B = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d\ln(c_B)} = -\frac{c_B}{RT} \frac{d\gamma}{d(c_B)} \quad (26)$$

donde C_B es la concentración del componente B (en este trabajo el SDS).

La ecuación (26) es una de las que se usa en el trabajo y se denominará modelo de adsorción sencillo (modelo 1).

El método experimental consiste en medir la tensión superficial de distintas disoluciones con diferente concentración de B (SDS), para obtener la relación entre tensión superficial y concentración, y así poder calcular la adsorción a partir de la pendiente $d\gamma/d(c_B)$.

En la ecuación (24), se ha considerado que la actividad es proporcional a la concentración. Cuando se tienen solutos ionizados, se debe tener en cuenta el coeficiente de actividad. En este caso la expresión del potencial químico es más compleja⁸. En este trabajo, para estudiar la presencia de solutos ionizados, se ha añadido NaCl a las disoluciones de SDS en agua por lo que:

$$d\mu_{SDS} = RT[d\ln(\gamma_{\pm}^2) + d\ln(C_{SDS}) + d\ln(C_{SDS} + C_{NaCl})] \quad (27)$$

donde γ_{\pm} es el coeficiente de actividad iónica media de acuerdo con la teoría de Debye-Hückel. En esta teoría se considera que cada ión está rodeado por una atmósfera de moléculas de disolvente e iones; asignando un tamaño medio a cada ión presente en disolución (dado por su diámetro). Además, se definen unas constantes características para cada disolvente a diferentes temperaturas y se incluye el efecto de la fuerza iónica del medio (I), especialmente importante con disoluciones diluidas en presencia de electrolitos¹⁰. Aplicando la teoría de Debye-Hückel a disoluciones acuosas de SDS en presencia de NaCl se tiene que:

$$\ln(\gamma_{\pm}) = \frac{-1.17\sqrt{C_{SDS} + C_{NaCl}}}{1 + 1.25\sqrt{C_{SDS} + C_{NaCl}}} \quad (28)$$

La expresión diferencial de la ecuación (28) da lugar a:

$$d\ln(\gamma_{\pm}^2) = \left[\frac{-1.17}{(\sqrt{C_{SDS} + C_{NaCl}})} \frac{1}{(1 + 1.25\sqrt{C_{SDS} + C_{NaCl}})^2} \right] dC_{SDS} \quad (29)$$

Combinando las ecuaciones (21, 27 y 29), se obtiene la siguiente ecuación que permitirá calcular la tensión superficial del SDS:

$$\Gamma_{SDS} = \frac{-1}{RT \left(\frac{2C_{SDS} + C_{NaCl}}{C_{SDS} + C_{NaCl}} - \frac{1.17}{(\sqrt{C_{SDS} + C_{NaCl}})} \frac{1}{(1 + 1.25\sqrt{C_{SDS} + C_{NaCl}})} \right)} \frac{d\gamma}{d\ln(C_{SDS})} \quad (30)$$

¹⁰ I.N. Levine, Fisicoquímica 5ªed., McGraw-Hill Interamericana de España (Madrid, 2003)

A partir de la pendiente de la representación de γ frente a $\ln c_{\text{SDS}}$: $d\gamma/d \ln(c_{\text{SDS}})$

Obtenemos la ecuación (30), en la que se deduce que al aumentar la concentración del SDS se produce una disminución de la tensión superficial. Esto quiere decir que el soluto se adsorbe de forma positiva en la interfase.

La ecuación (30), utilizada en una parte de este trabajo, se denominará modelo de adsorción aplicando la ley de Debye-Hückel (modelo 2).

3.5. TENSOACTIVOS O SURFACTANTES

Los tensoactivos o surfactantes son compuestos cuya adsorción da lugar a la reducción de la tensión superficial hasta obtener un valor constante, a pesar del aumento de concentración. Esto es debido a su estructura y a la forma de adsorberse en la interfase. Estos compuestos tienen una estructura anfifílica, combinando en la misma molécula un segmento que tiende a ser insoluble en agua (hidrofóbico) y otro fragmento que tiende a ser soluble en el agua (hidrofílico). Es decir, tienen una parte polar, que se denomina como cabeza, y otra apolar, que se denomina como cola (ver Figura 16).

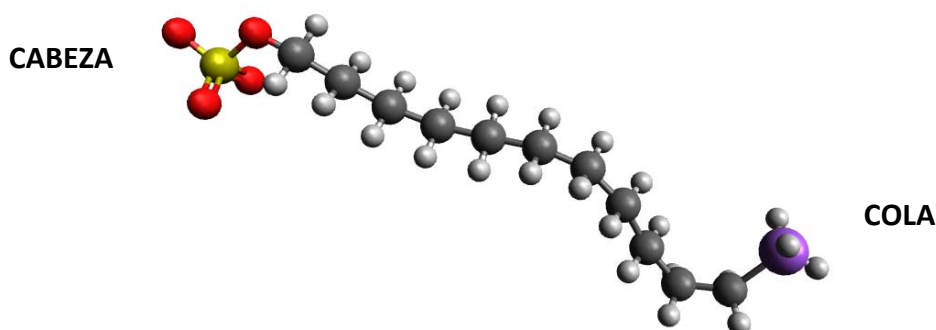


Figura 16: Ejemplo de surfactante

Los surfactantes son adsorbidos fuertemente en las interfases debido a la naturaleza anfifílica de estas moléculas. Cuando se tienen en disolución acuosa, en la interfase Gas-Disolución, la parte hidrófoba de la molécula se encuentra en la fase gas (fuera del agua) mientras que la parte hidrófila está sumergida en el agua. Este hecho se muestra en la Figura 12. Esta situación se denomina monocapa de Gibbs.

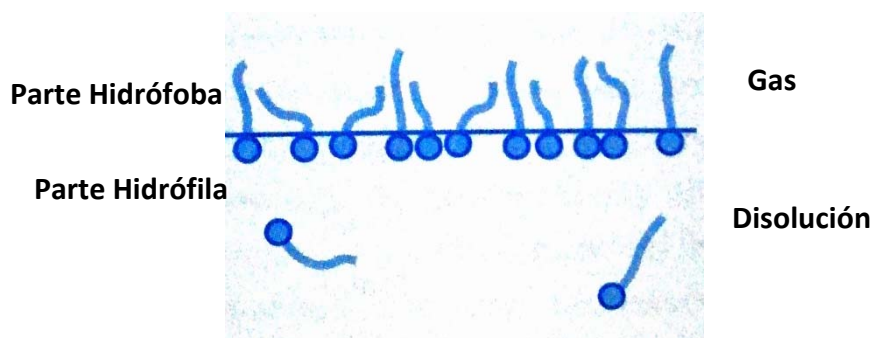


Figura 17: Monocapa de Gibbs¹.

Hay tres tipos de surfactantes según la naturaleza iónica de la superficie activa de las especies:

1. Aniónico: Como el dodecil sulfato sódico o SDS (*Sodium Dodecyl Sulphate*). Se representa en la Figura 18.

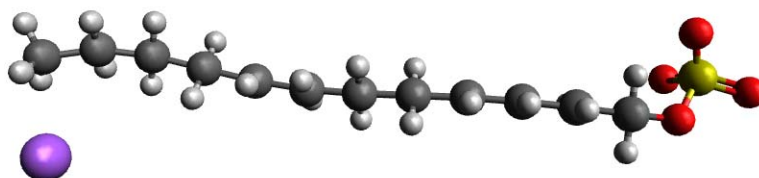


Figura 18: SDS

2. Catiónico: Bromuro de hexadeciltrimetilamonio ($C_{16}TAB$). Se representa en la Figura 19.

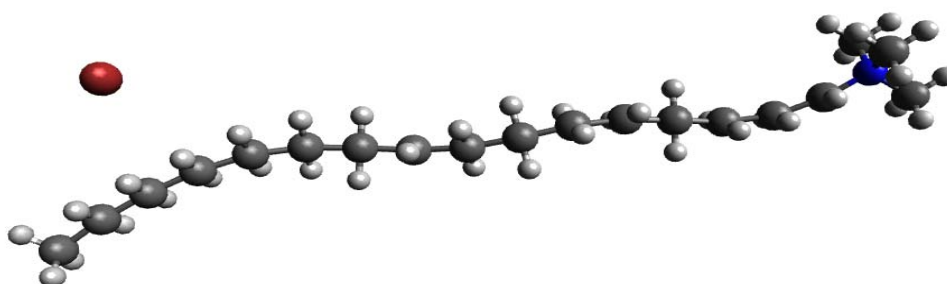


Figura 19: $C_{16}TAB$

3. No iónico: Dodecil pentaetilenglicol éter ($C_{12}E_5$). Se representa en la Figura 20.



Figura 20: $C_{12}E_5$

Los surfactantes, superado un determinado valor de concentración, dan lugar a una tensión superficial independiente de la concentración. Esto es debido a la formación de micelas (Figura 21) Este valor de concentración crítico se denomina concentración micelar crítica (cmc).

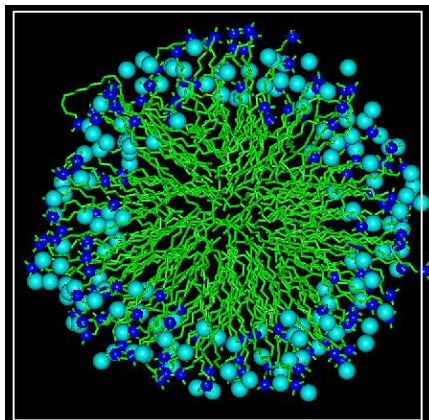


Figura 21: Micela.¹¹

Hay diversos métodos para hallar la concentración micelar crítica. En este trabajo se ha aplicado el método de medida de conductividad eléctrica. En este caso se observa que a medida que aumenta la concentración, la conductividad aumenta linealmente. Cuando se alcanza el valor de cmc, hay un cambio brusco en la variación de la pendiente de conductividad eléctrica medida frente a concentración, tal y como se puede observar en la Figura 22.

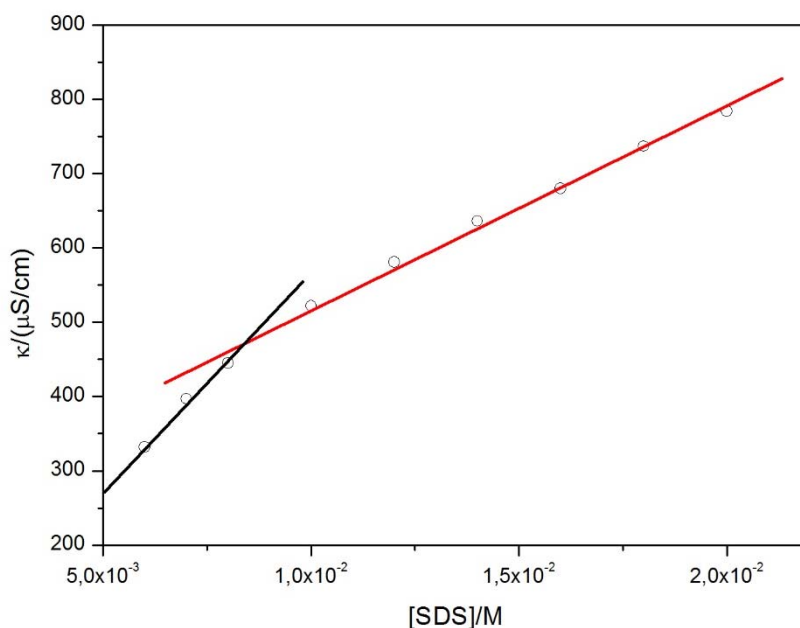


Figura 22: Representación de la conductividad eléctrica⁵.

¹¹ <http://www.ehu.eus/biomoleculas/lipidos/lipid34.htm> (Febrero 2018)

4. METODOLOGÍA

4.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- **REACTIVOS**

Dodecil sulfato sódico (SDS) extra puro 95%¹²

Es un surfactante aniónico formado por una cadena de doce grupos alquilo y un grupo polar SO₄, que hace que sea una molécula anfifílica.

Fórmula: C₁₂H₂₅O₄Na

Peso molecular: 288.378 g/mol

Estructura química ver Figura 18.

Frases H:

H228: Sólido inflamable

H302: Nocivo en caso de ingestión

H315: Provoca irritación cutánea

H318: Provoca lesiones oculares graves

H319: Provoca irritación ocular grave

H332 Nocivo en caso de inhalación

H335: Puede irritar las vías respiratorias

H412: Puede ser nocivo para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos



¹² National Center for Biotechnology Information. Pubchem Compound Database; CID=3423265, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3423265>

Cloruro sódico¹³

Fórmula: NaCl

Peso molecular: 58.44 g/mol

Frases H:

H319: Provoca irritación ocular grave



Agua Mili-Q

Agua ultra pura que ha sido filtrada y purificada por ósmosis inversa. Para realizar este trabajo es necesario que su resistividad sea menor que 18 MΩ/cm.

- **MATERIAL**

- Matraces aforados de 100 ml
- Vaso de precipitados de 100 ml
- Pesasustancias
- Cuentagotas
- Pipeta aforada de 10 ml
- Balanza analítica
- Capilar suministrado por Thermofisher; $6,0 \pm 0,4$ mm de diámetro externo y 4,0 mm de diámetro interno. ± 0.2 tolerancia en el espesor.
- Microscopio digital U500X resolución desde 640x400 hasta 1600x1200 ppp, zoom digital 5X con conexión USB.
- Pie o soporte de laboratorio
- Pinza y nuez de laboratorio
- Elevador de laboratorio
- Baño de agua con termostato
- Ordenador personal
- Software utilizado para la obtención de los datos (ImageJ)

¹³ National Center for Biotechnology Information. Pubchem Compound Database; CID=5234, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5234>

- **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

Se prepararon 16 disoluciones de SDS en agua de concentración variable comprendida en el intervalo de molalidad (10^{-5} - 10^{-2}) m de acuerdo con la Tabla 1. Ocho de ellas, (muestras 1-8) sólo contienen SDS y a las restantes (muestras 9-16) se les añade la misma cantidad de NaCl (0.1 m). Para realizar disoluciones en concentración molal es necesario utilizar una balanza analítica.

Tabla 1: Concentraciones de SDS en las distintas disoluciones.

Disolución	Concentración SDS·10 ³ /m	Disolución	Concentración SDS·10 ³ /m en presencia de NaCl (0.102 m)
1	0,0558	9	0,0627
2	0,0974	10	0,0801
3	0,132	11	0,108
4	0,272	12	0,268
5	0,515	13	0,515
6	1,02	14	1,04
7	5,03	15	10,0
8	9,80	16	50,9

Se pesa la cantidad de SDS necesaria en el pesasustancias y se añade al matraz aforado, previamente tarado. Se enrasa con agua mili-Q y se deja en reposo 1 día debido a la formación de burbujas.

En las disoluciones en las que se añade NaCl, se añaden 10 ml de una disolución molal de NaCl previamente preparada. Se tara el matraz y a continuación, se añade el SDS y se añaden los 10 ml. Se enrasa con agua Mili-Q y se deja reposar durante 1 día debido a la formación de burbujas.

Una vez reposadas, se termostatan las muestras durante 30 minutos en un baño a 25°C. A continuación, se realizan las medidas de capilaridad.

4.2. MEDIDA DE LA CAPILARIDAD

En este trabajo se ha utilizado un montaje sencillo que se muestra en la Figura 23.

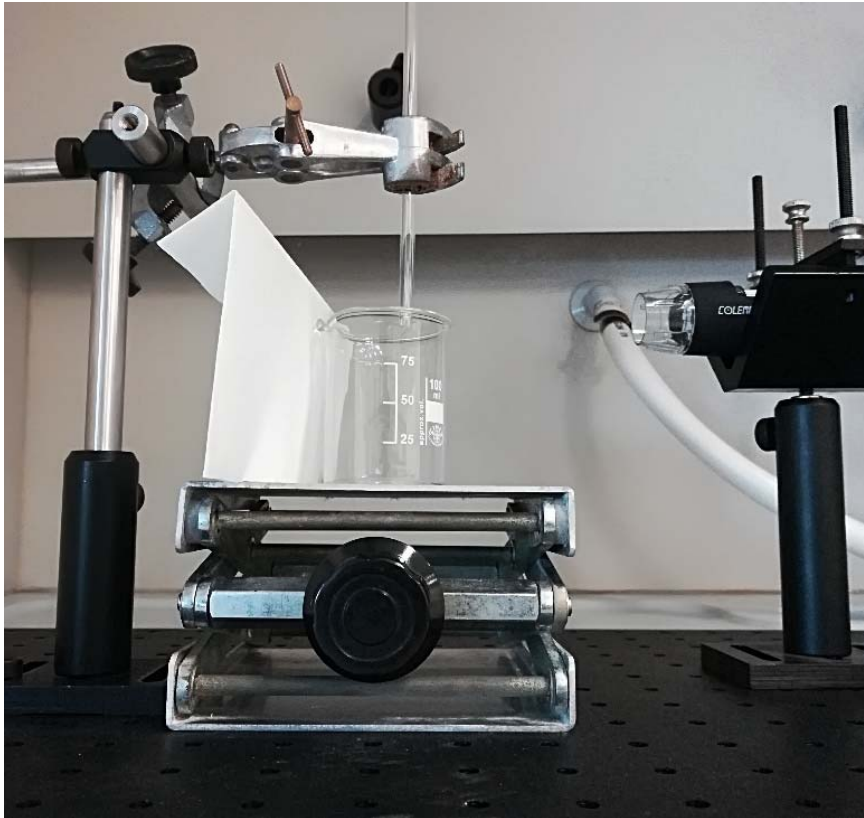


Figura 23: Montaje para realizar la medida de capilaridad.

El montaje se realizó con la ayuda de una mesa óptica en el que se fijan los distintos soportes para que se mantengan fijos y dar estabilidad a los elementos del dispositivo de medida.

- **Capilar:** Es el elemento clave del trabajo. Suministrado por Thermofisher. Tiene una tolerancia externa de ± 0.4 mm y una tolerancia de espesor de ± 0.2 mm. Medidos con el calibre obtuvimos un diámetro externo de 6 mm y uno interno de 4 mm. (Ver Figura 24).



Figura 24: Capilar utilizado para realizar la medida

- Microcámara web⁶: Permite capturar imágenes de alta resolución con buen contraste de luz, algo fundamental para el experimento. A partir de una conexión USB se visionan y almacenan las imágenes obtenidas.

La cámara consta de un sistema de enfoque manual que se ajusta según la distancia a la que se encuentre el capilar del objetivo y de una linterna LED ajustable (que no se utilizó en este trabajo). En la Figura 25 se presenta la cámara utilizada.



Figura 25: Microcámara utilizada en el trabajo.

El papel que se puede ver en la Figura 23 se utiliza como pantalla para hacer contraste con luz blanca colocada detrás de él. Así, las imágenes obtenidas presentan mejor contraste.

Las imágenes capturadas con la microcámara se guardan en el ordenador personal mediante la conexión USB. En la Figura 26, se muestran algunas de las imágenes obtenidas en este trabajo.

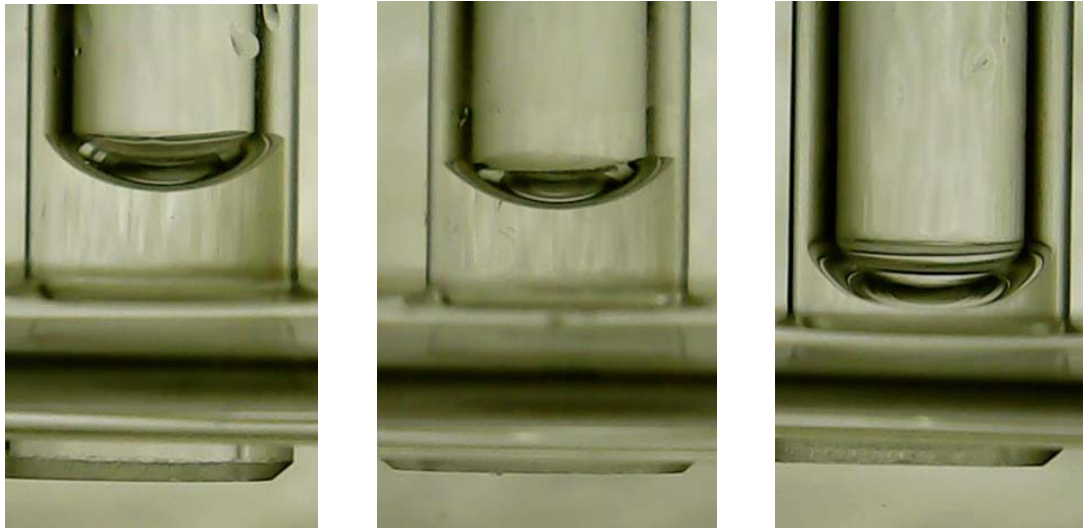


Figura 26: Imágenes capturadas con la microcámara.

Para medir la altura que el líquido alcanza en el capilar se usa el programa ImageJ¹⁴. ImageJ es un programa de procesamiento de imágenes digitales, cuya descarga y uso es de dominio público. Este programa fue diseñado en código abierto, de manera que mediante el diseño personalizado de herramientas, cualquier usuario puede resolver una gran variedad de problemas de procesamiento y análisis de imágenes¹⁵ (Ver Figura 27).

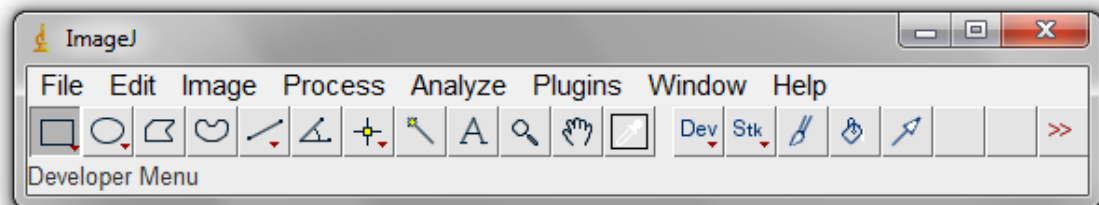


Figura 27: Menú principal del programa ImageJ.

¹⁴ Image Processing and Analysis in Java. <https://imagej.nih.gov/ij/>. (Febrero 2018)

¹⁵ G. Rincón, Inducción y caracterización de hidrofobicidad sobre materiales vítreos; Trabajo Fin de Grado; Universidad de La Rioja (2016)

A continuación, se indican los pasos a seguir para obtener los datos necesarios para obtener los objetivos de este trabajo, la tensión superficial y la adsorción.

- En primer lugar, hay que transformar la imagen a blanco y negro para que haya mayor contraste y se puedan apreciar las distancias a medir. Para ello, se realiza la siguiente secuencia en el programa: *Image-Type-32-bit-Process-Shadow-North*.
- A continuación, se establece la escala pixel/mm, para tener los datos en unidades métricas. En este caso, se selecciona con el botón “línea” los extremos del capilar, es decir, el diámetro externo (5.98 mm medido con el calibre). En la opción de *Analyze* se selecciona *Set Scale*. Se rellenan los huecos tal y como se muestra en la Figura 28.

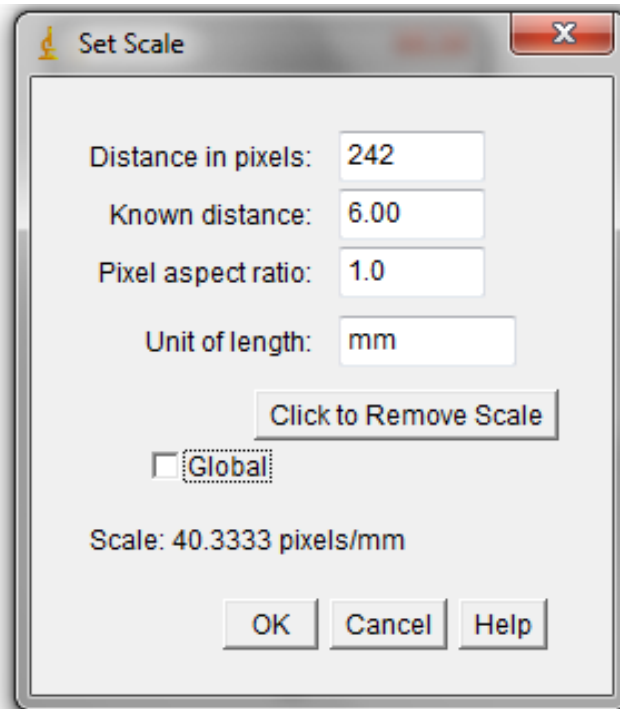


Figura 28: Escala relación pixel/mm.

- Una vez establecida esta escala, se establecen los parámetros a medir. Estos se encuentran en *Analyze-Set Measurements*. En ellos, seleccionamos los que se muestran en la Figura 29.

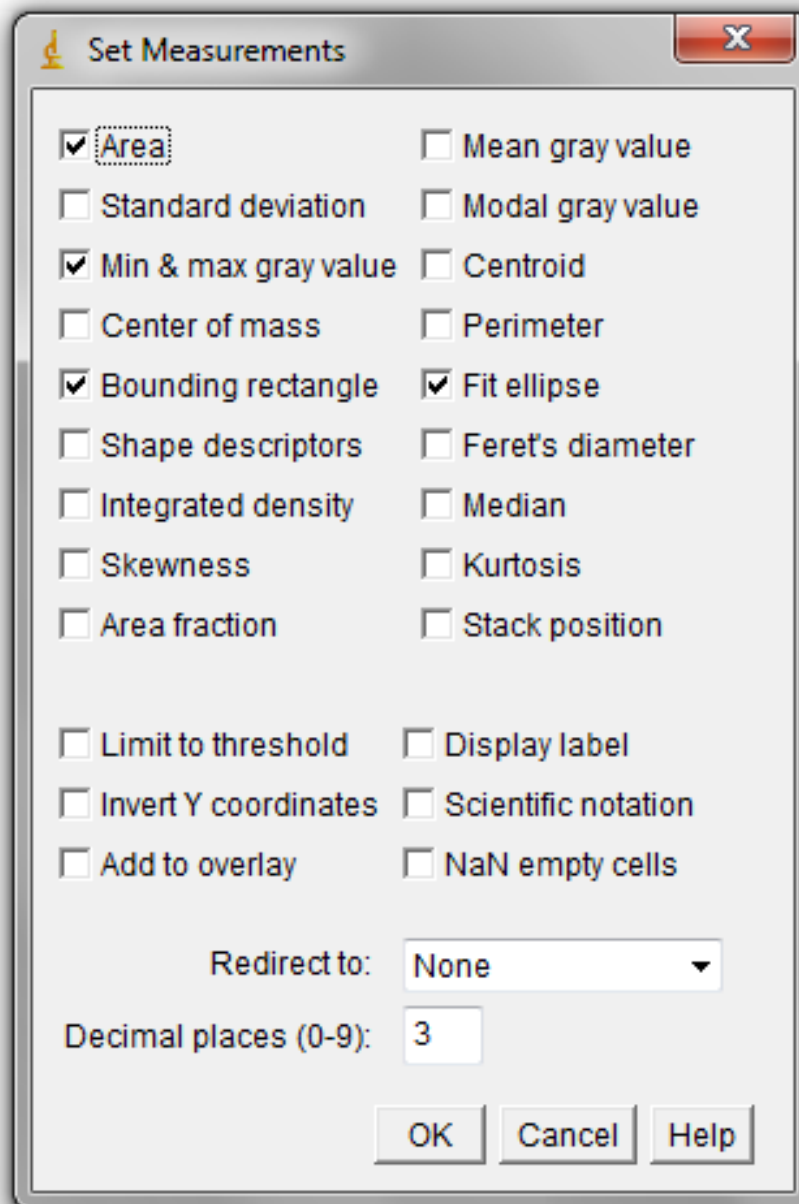


Figura 29: Parámetros a seleccionar.

- Seleccionados los parámetros ya podemos empezar a medir. Para ello, utilizamos los botones rectángulo y elipse, para obtener la altura y los radios R_x y R_z , respectivamente. En la Figura 30 se representa esta selección.

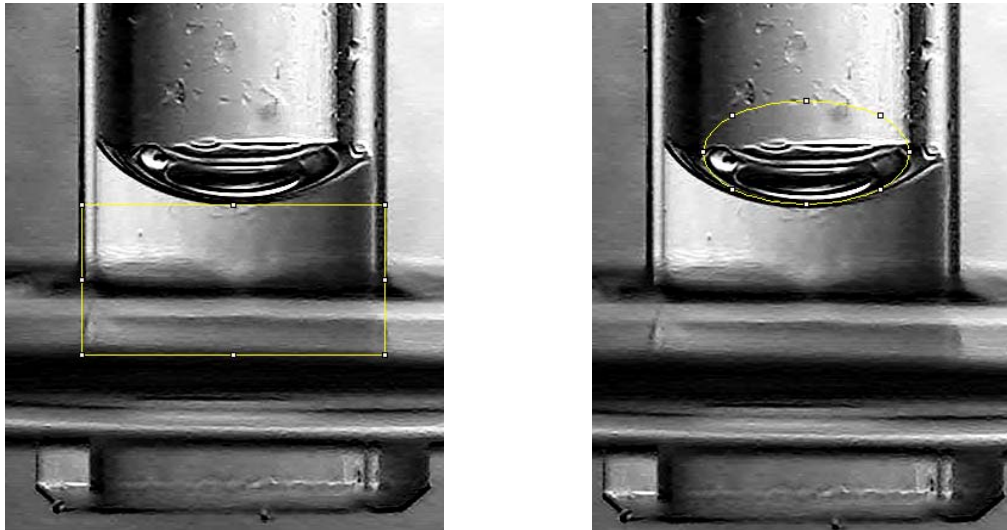


Figura 30: Representación de las áreas a seleccionar para hallar la altura y los radios respectivamente

- Finalmente, en *Analyse-Measure* se obtiene la medida. En la Figura 31 se observan estos resultados. De ellos nos interesa la columna *HEIGHT*, en el caso del rectángulo, y *MAJOR/MINOR*, en el caso de la elipse. La columna *height* es la altura (h) en mm, la columna *major* es el radio ecuatorial (R_x) y la columna *minor* el radio axial (R_z) en mm.

	Area	Min	Max	BX	BY	Width	Height	Major	Minor	Angle
1	17.880	0	255	1.725	4.113	6.004	2.978	6.774	3.361	0
2	6.345	0	255	2.765	2.033	4.018	2.009	4.019	2.010	0

Figura 31: Tabla de resultados. 1 rectángulo 2 elipse

Todos los pasos descritos se realizan para las 16 disoluciones.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos se realizaron siguiendo la metodología descrita en el procedimiento experimental y en el apartado 4.2.

En el Anexo 1 se encuentran las fotos tomadas así como la representación de las áreas de cada una de las medidas realizadas.

La toma de medidas resultó un proceso bastante difícil ya que el grosor de la interfase en el vaso de precipitados se veía modificado por la interfase en sí y por la deformación del vidrio del vaso de precipitados. Por ello, la variabilidad entre medidas resultó muy alta. En este apartado se presentan los valores que se consideraron como más estables (menor desviación entre medidas). En el Anexo 2 se puede encontrar una serie de tablas de todas las medidas realizadas.

5.1. DISOLUCIONES DE SDS EN AUSENCIA DE NaCl

Las disoluciones que se realizaron tenían las concentraciones (m) mostradas en la Tabla 1. Para cada una de las disoluciones se realizaron 2 réplicas.

Una vez realizadas las capturas con la microcámara web, se hallan la altura y radios, según se ha explicado en el apartado 4.2, con el software ImageJ.

Primero hallamos la tensión superficial, para ello hacemos uso de la fórmula (14).

Una vez que sabemos el valor de la tensión superficial se procede a calcular la adsorción. Se hizo uso de dos fórmulas. Una aplicando un método sencillo (modelo 1, ecuación (26)) y la otra aplicando un método más complejo (modelo 2, ecuación (30)) en la que se tiene en cuenta la teoría de Debye-Hückel.

Primero se analizarán los datos obtenidos para las disoluciones de SDS en ausencia de NaCl y, posteriormente, en presencia del mismo.

En la siguiente Tabla se muestran los resultados de la medida de la tensión superficial y su error (calculado tomando un valor de la percentila de la distribución *t-Student* al 95% y n-1 grados de libertad, siendo n el número de medidas), así como la conductividad para las disoluciones en ausencia de NaCl. En la Tabla A2.1 y A2. 2 (Anexo 2) se encuentran los datos de cada medida realizada.

Tabla 2: Medidas de tensión superficial y conductividad eléctrica en ausencia de NaCl

Concentración SDS·10 ³ /m	γ /(mN/m)	κ (μ S/cm)
0,0558	70±8	6,4
0,0974	75,86±0,06	10,15
0,132	73±5	12,1
0,272	72±10	22,85
0,515	68,2±0,9	38,5
1,02	66,98±0,16	69
5,03	44±9	329
9,80	47±8	567

Como se ha comentado anteriormente, el análisis de la conductividad eléctrica con la concentración sirve para conocer el intervalo de concentraciones en el que se debe aplicar cada modelo de adsorción.

Los datos de la Tabla 2 se representan en las Figuras 32 y 33.

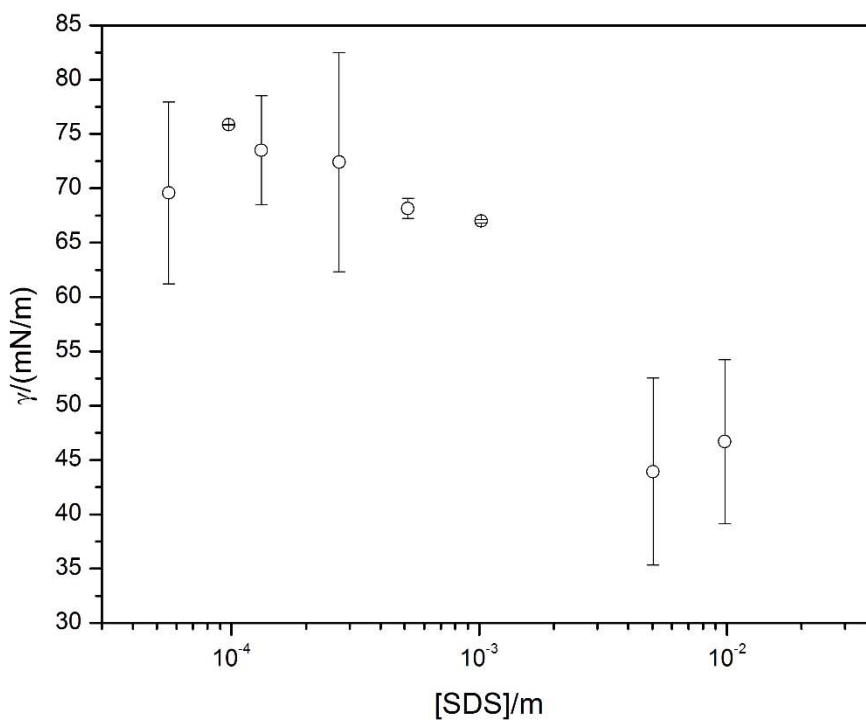


Figura 32: Variación de la tensión superficial con la concentración de SDS.

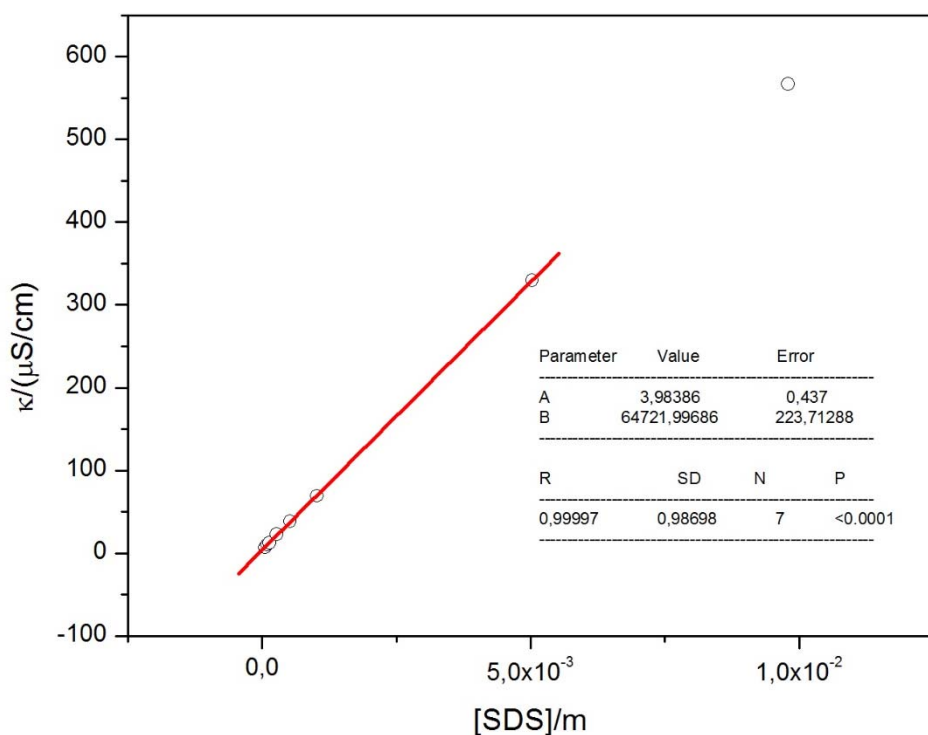


Figura 33: Variación de la conductividad con la concentración de SDS.

Como era de esperar, en la Figura 32 se observa una disminución de los valores de la tensión superficial a medida que la concentración de SDS aumenta.

En la Figura 33 se observa que el comportamiento lineal de la conductividad cambia a un valor de concentración por debajo de $1 \cdot 10^{-2}$ m (el ajuste considerando todos los puntos ofrecía un peor coeficiente de regresión lineal). Este valor está de acuerdo con el valor de $\text{cmc} = 8 \cdot 10^{-3}$ M de bibliografía¹⁶, asumiendo que en una disolución diluida $m \approx M$.

El valor de cmc obtenido sirve para determinar el intervalo de concentración de SDS en el que se pueden aplicar las expresiones (26) y (30) para determinar la adsorción. En este caso cogemos las 7 primeras disoluciones.

En la Tabla 4 se exponen los valores de la adsorción una vez utilizadas las expresiones para el modelo de adsorción sencillo (26) y para el modelo de adsorción aplicando la ley de Debye-Hückel (30):

¹⁶ A. Domínguez, A. Fernández, N. González, E. Iglesias and L. Montenegro.; *J. Chem. Educ.* **74**, 1227 (1997)

Tabla 3: Resultados para la adsorción SDS en ausencia de NaCl.

Disolución	Concentración SDS·10 ³ /m	Modelo 1 $\Gamma \cdot 10^6 / (\text{mol}/\text{m}^2)$	Modelo 2 $\Gamma \cdot 10^6 / (\text{mol}/\text{m}^2)$
1	0,0558	0,21±0,14	0,26±0,21
2	0,0974	0,37±0,25	0,26±0,21
3	0,132	0,51±0,3	0,26±0,21
4	0,272	1,0±0,7	0,26±0,21
5	0,515	2±1	0,27±0,21
6	1,02	3±2	0,4±0,4

Los datos de la Tabla 3 se representan en las Figuras 34 y 35.

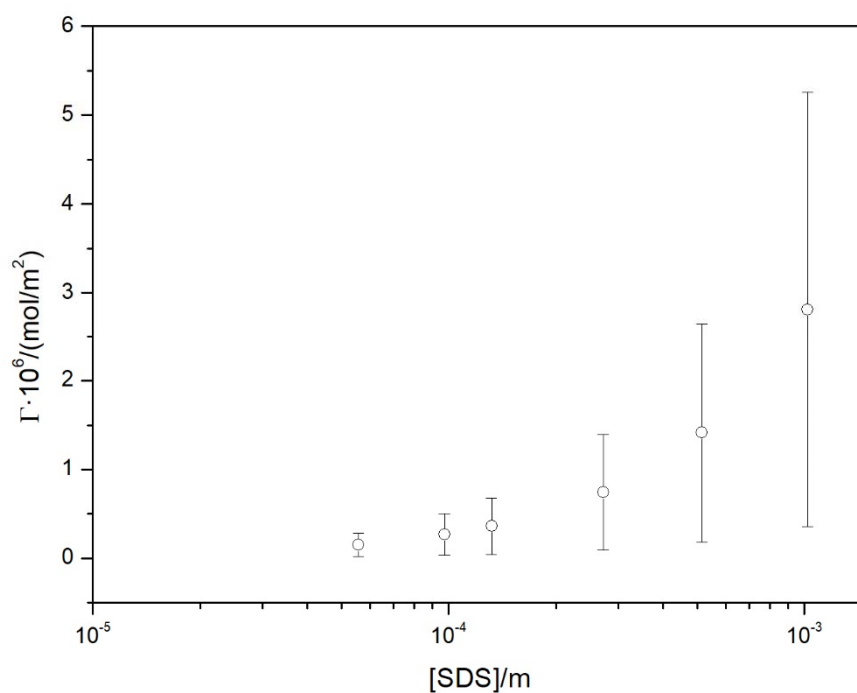


Figura 34: Variación de la adsorción con la concentración de SDS mediante modelo 1.

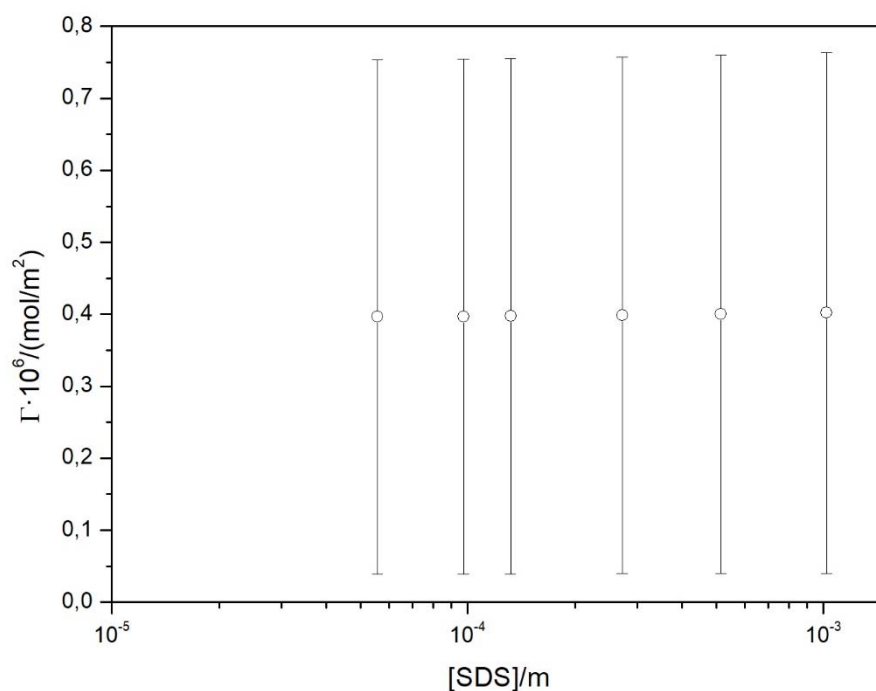


Figura 35: Variación de la adsorción con la concentración de SDS mediante modelo 2.

En ambas Figuras, 34 y 35, cuando aumenta la concentración de SDS se produce un aumento de la adsorción, tal y como era de esperar. Este aumento es superior cuando la adsorción del SDS se calcula aplicando el modelo de isoterma más sencillo.

5.2. DISOLUCIONES DE SDS EN PRESENCIA DE NaCl

A continuación, se analizan los datos para las disoluciones de SDS en presencia de NaCl 0.102 m.

En la Tabla 4 se exponen los resultados de tensión superficial y su error y la conductividad. En la Tabla A2.3 (Anexo 2) se encuentra el resto de los datos estudiados.

Tabla 4: Medidas de tensión superficial y conductividad eléctrica en presencia de NaCl.

Concentración SDS en presencia de NaCl·10 ³ /m	γ /(mN/m)	κ /(μ S/cm)
0,0627	109,1 \pm 0,9	1034
0,0801	103 \pm 7	1052
0,108	97 \pm 0	1064,5
0,268	80,8 \pm 0,5	1075,5
0,515	72 \pm 1	1083
1,04	60,7 \pm 0,9	1111
10,0	46,8 \pm 0,9	1500
50,9	43 \pm 3	2660

Los datos de la Tabla 4 se representan en las Figuras 36 y 37.

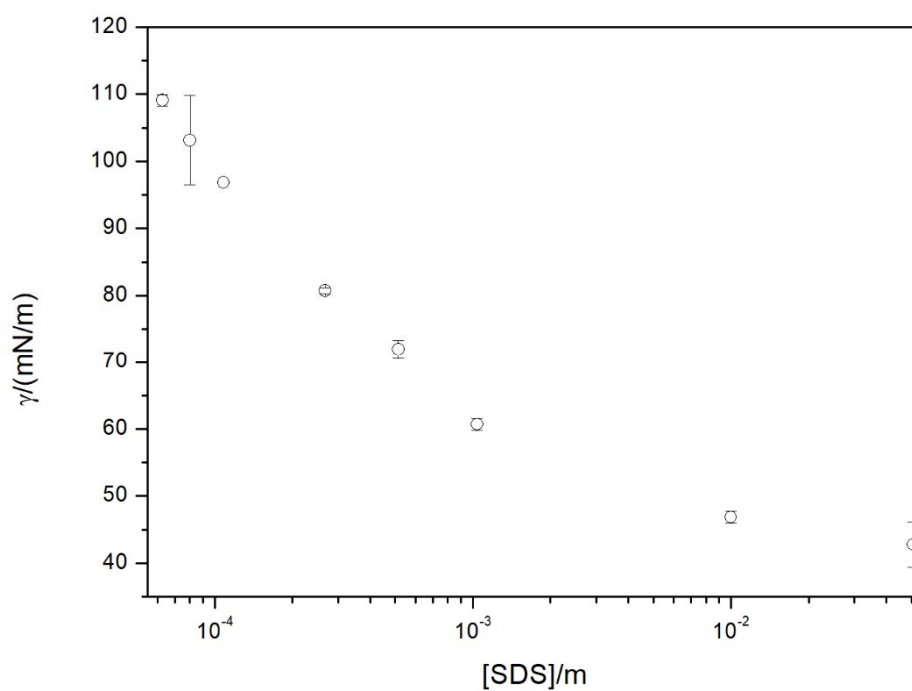


Figura 36. Variación de la tensión superficial con la concentración de SDS en presencia de NaCl.

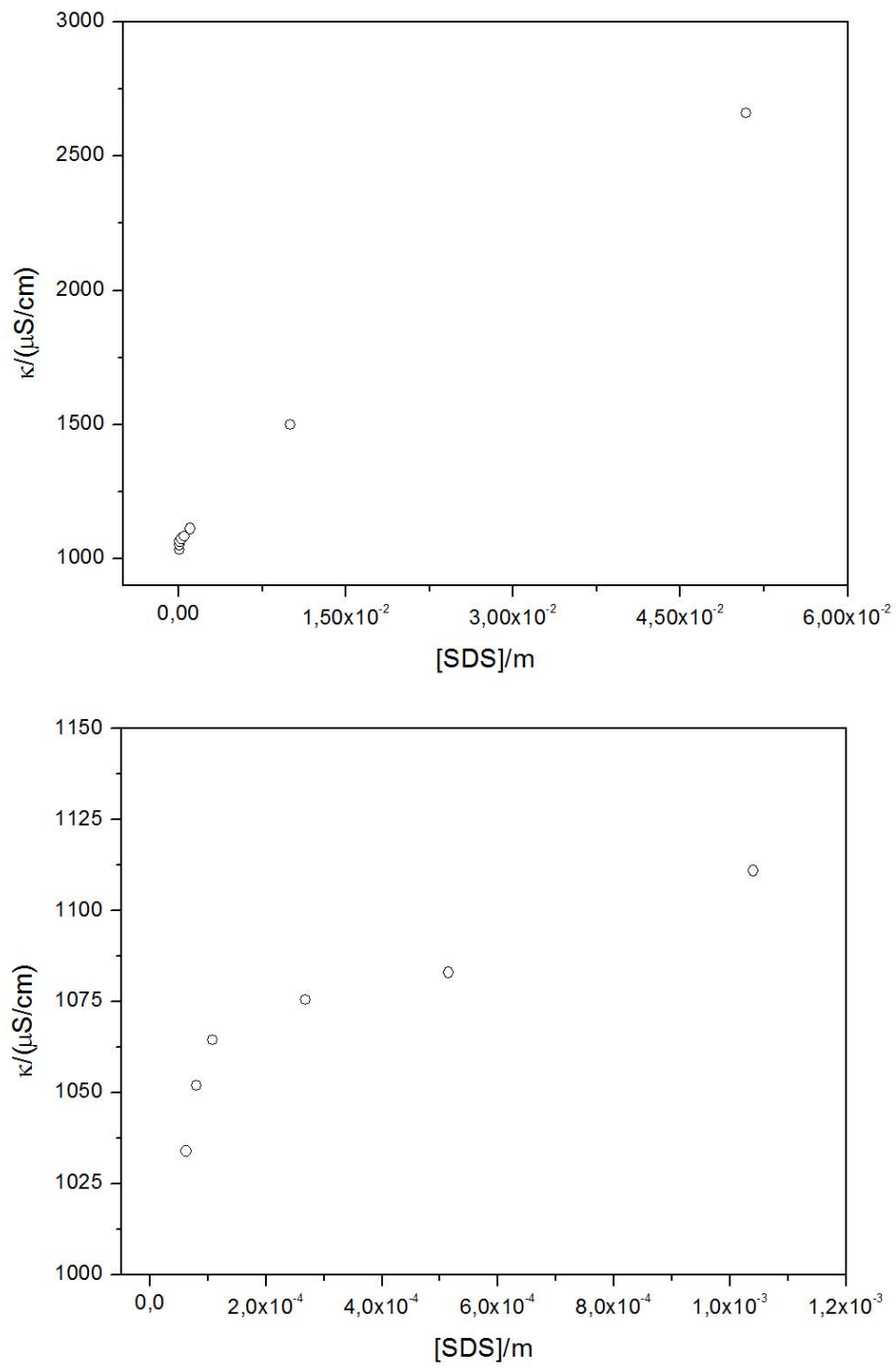


Figura 37. Variación de la conductividad con la concentración de SDS en presencia de NaCl. En la gráfica superior se representa todo el intervalo de concentraciones estudiado. En la inferior, se representan los valores hasta [SDS]= 1,04 m.

En la Figura 36 se puede observar que los valores de la tensión superficial disminuyen a medida que la concentración de SDS aumenta en presencia de NaCl, al igual que en ausencia de NaCl.

En la Figura 37 se observa que el comportamiento lineal de la conductividad cambia a un valor de concentración inferior a $2 \cdot 10^{-4}$ m. Este valor es razonable ya que el valor de cmc disminuye en presencia de electrolitos fuertes¹⁶.

A pesar de ello consideraremos únicamente los valores de tensión superficial menores de $1 \cdot 10^{-3}$ m para realizar el estudio de la adsorción en el mismo intervalo de concentraciones de SDS que en ausencia de NaCl. En la Tabla 5 se muestran estos resultados.

Tabla 5: Resultados adsorción SDS en presencia de NaCl.

Concentración SDS·10³/m	Modelo 1 $\Gamma \cdot 10^6 / (\text{mol/m}^2)$	Modelo 2 $\Gamma \cdot 10^6 / (\text{mol/m}^2)$
0,0627	1,17±0,10	6,9±0,7
0,0801	1,49±0,13	6,9±0,7
0,108	2,01±0,17	6,9±0,7
0,268	5,0±0,4	6,9±0,7
0,515	9,6±0,8	6,8±0,7
1,04	19±2	6,8±0,7

Los datos de la Tabla 5 se representan en las Figuras 38 y 39.

En el caso de disoluciones de SDS en presencia de NaCl se observa que en el modelo aplicando la ley de Debye-Hückel (modelo 2) se alcanza una situación de equilibrio mientras que en el modelo sencillo (modelo 1), no. Esto puede ser debido a que en el modelo 2 se tienen en cuenta más factores, tales como la atmósfera iónica, el tamaño medio de los iones y la fuerza iónica del medio, especialmente importante en presencia de electrolitos fuertes, tales como el NaCl, como es este caso.

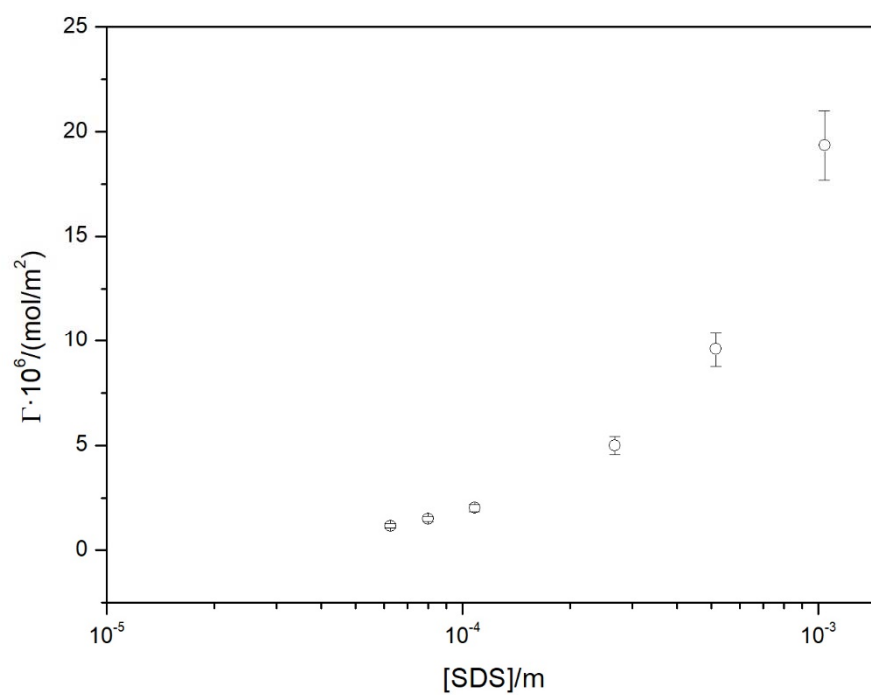


Figura 38: Variación de la adsorción frente a [SDS] en presencia de NaCl mediante el modelo 1.

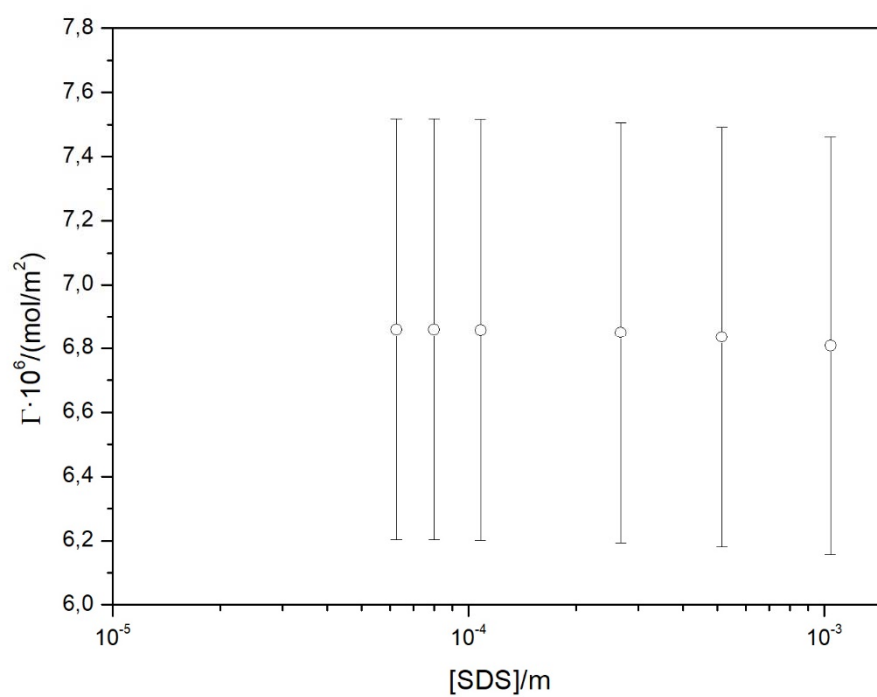


Figura 39: Variación de la adsorción con [SDS] en presencia de NaCl mediante el modelo 2.

Cuando se comparan los valores de adsorción del SDS en presencia o ausencia de NaCl, se observa que en presencia de electrolito, la adsorción aumenta considerablemente, independientemente del modelo utilizado, para todo el intervalo de concentraciones de SDS estudiado. Esto es debido a que cuando la cabeza polar del surfactante se adsorbe en la interfase se producen repulsiones electrostáticas. Estas se apantallan en presencia del anión Cl^- adsorbido en la interfase, lo que permite una adsorción mayor en la interfase al producirse una estructura más empaquetada del tensoactivo¹⁷.

Cuando se comparan los valores obtenidos en este trabajo para la adsorción del SDS en ausencia y en presencia de NaCl mediante ambos modelos con los recogidos en bibliografía⁸ no se observa una buena concordancia. Ello puede deberse a que las medidas de bibliografía se realizaron en una mesa antivibratoria que aseguraba una elevada estabilidad del dispositivo de medida, un difusor de luz que proporcionaba luz uniforme, un hilo flexible para sujetar el capilar, así como un termostatizador de la célula de medida. Además, la cámara con la que se tomaban las fotografías de los capilares tiene mayor resolución que la empleada en este trabajo. Algunas de estas características del dispositivo experimental se han intentado suplir mediante la aplicación de otros métodos alternativos (mesa óptica, linterna con luz blanca, el capilar sujeto por una pinza de laboratorio, termostatación de las disoluciones de trabajo en baño térmico), pero el dispositivo de medida empleado no parece reunir las condiciones óptimas de adquisición de los meniscos de los capilares y sus fotografías.

Por otra parte, el capilar de trabajo de bibliografía es de un diámetro interior menor y perfectamente conocido (2,9 mm de diámetro interno⁸). En nuestro caso, el capilar de trabajo suministrado por la casa comercial es de mayor diámetro interno y además, se desconoce su medida exacta (4,0 mm de diámetro interno. ± 0.2 tolerancia en el espesor). No fue posible encontrar una casa comercial que nos facilitara capilares iguales a los de bibliografía o bien en su defecto, de diámetro interno bien conocido.

Conviene también señalar que en el trabajo de bibliografía, se ajustan los valores de adsorción calculados frente a la concentración de SDS mediante una función de interpolación de *spline* cúbico en la ecuación (30). Sin embargo, en este TFG se han ajustado mediante regresión lineal debido a que la función de interpolación de *spline*

¹⁷ F. Evans; H. Wennerström; The colloidal domain: where physics, chemistry, biology, and technology meet, Wiley-VCH (New York, 1999).

cúbico no aparece expresamente en la publicación. Por lo tanto, el uso de diferentes funciones de ajuste impide realizar comparaciones más precisas.

A pesar de esto, en este trabajo también se observa la mayor adsorción del SDS en presencia de NaCl, aunque en menor medida.

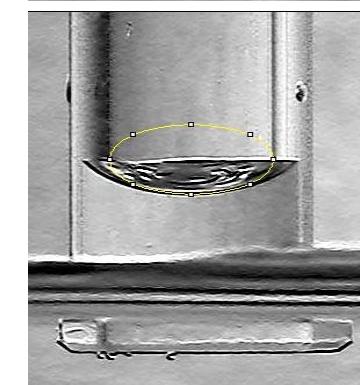
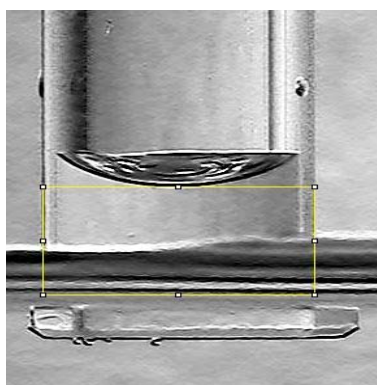
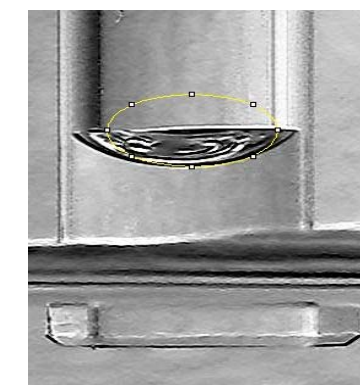
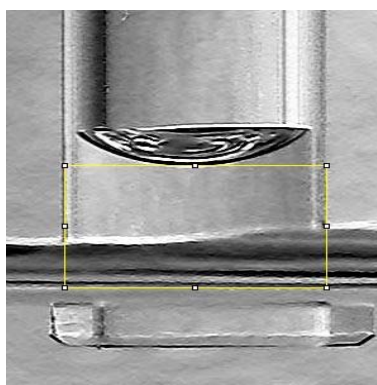
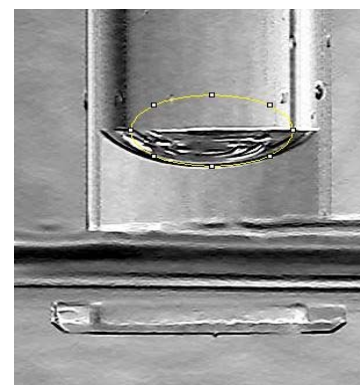
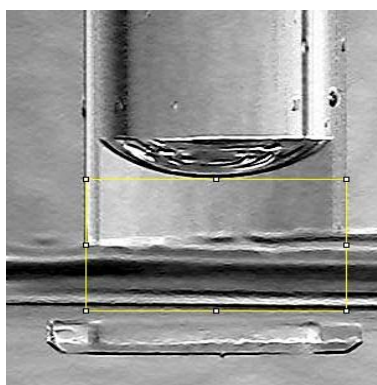
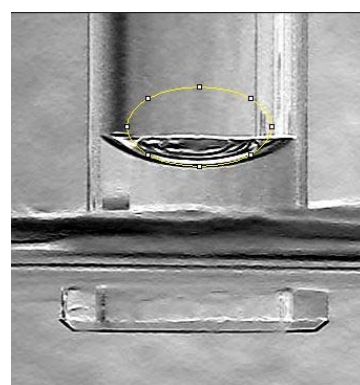
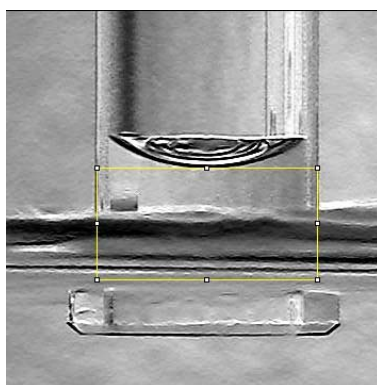
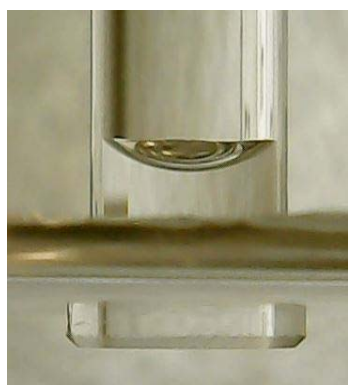
6. CONCLUSIONES

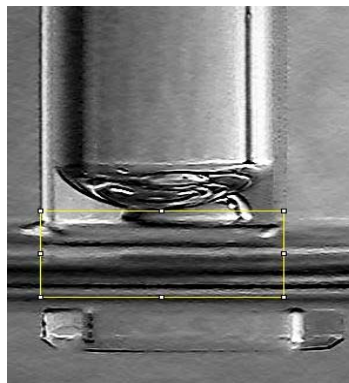
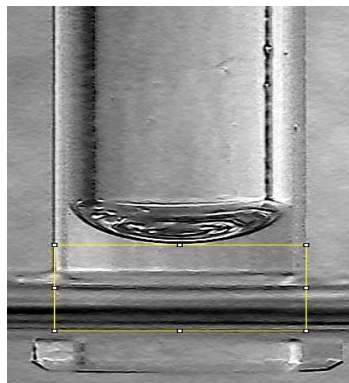
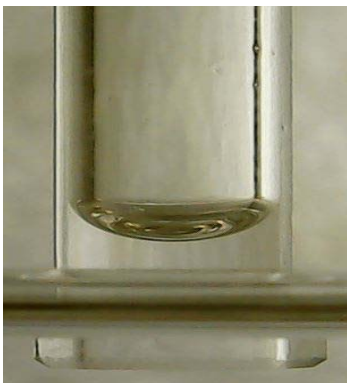
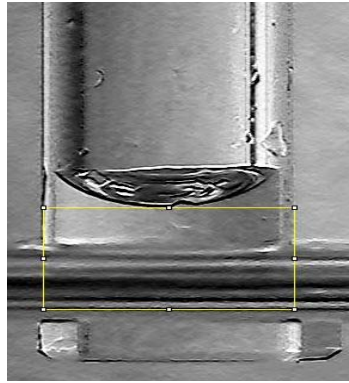
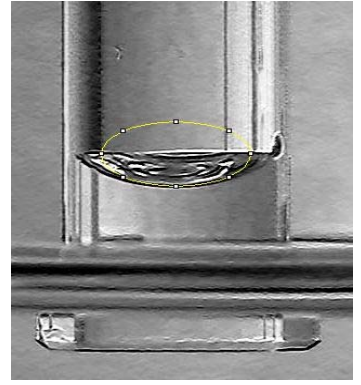
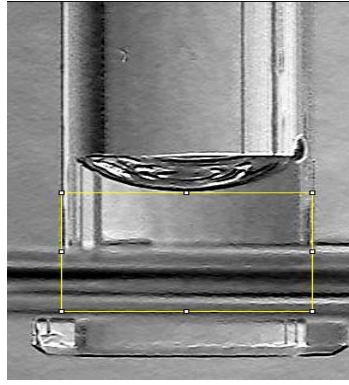
- Se ha diseñado un dispositivo experimental de medidas de tensión superficial por capilaridad en el laboratorio.
- Se ha aplicado el software ImageJ para la caracterización de los meniscos de capilaridad mediante la medida de su altura y sus radios ecuatorial y axial.
- Con el dispositivo experimental de medida de capilaridad y el uso del software ImageJ se ha estudiado el comportamiento de la tensión superficial de la interfase aire-disolución SDS en ausencia y presencia de un electrolito fuerte (NaCl)
- Se ha comprobado que la tensión superficial de la interfase aire-disolución SDS en agua disminuye al aumentar la concentración de SDS, en ausencia y presencia de NaCl.
- Se ha observado un incremento de la adsorción del SDS al aumentar la concentración de SDS en ausencia de NaCl. Este aumento es más acusado al aplicar un modelo de isoterma de Gibbs sencillo (modelo 1), que considera la actividad del SDS igual a su concentración.
- Se observa que en las disoluciones de SDS en presencia de NaCl se alcanza una situación de equilibrio para su adsorción cuando se utiliza el modelo más complejo (modelo 2) que considera diversos factores, entre ellos la fuerza iónica del medio, especialmente importante en presencia de electrolito fuerte como NaCl en este caso.
- Los resultados obtenidos para la tensión superficial y la adsorción en ausencia y presencia de NaCl, para ambos modelos de isoterma de adsorción difieren de los datos bibliográficos debido, seguramente, al diseño del dispositivo de medida.

7.ANEXOS

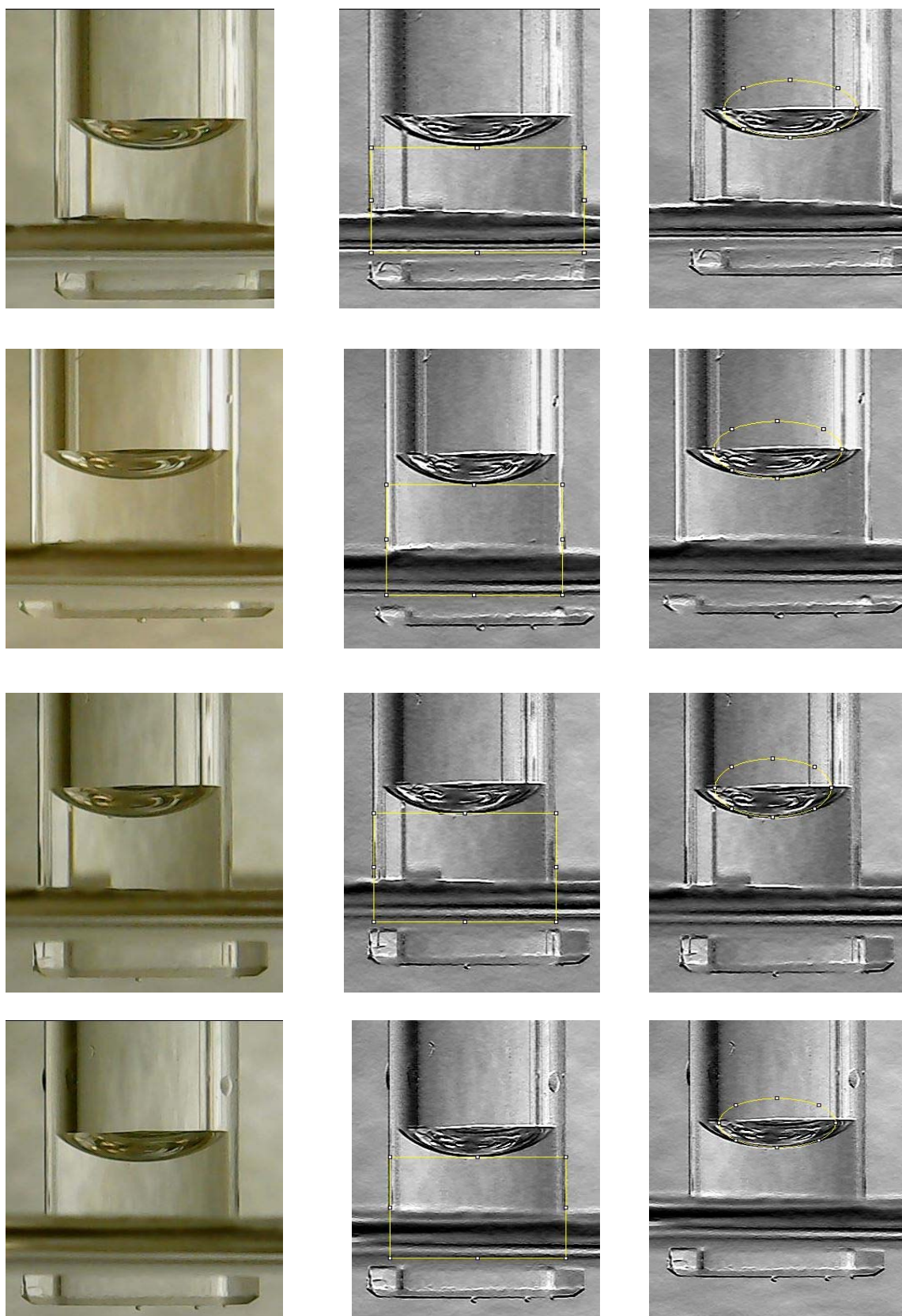
Anexo 1: Fotografías del ascenso capilar

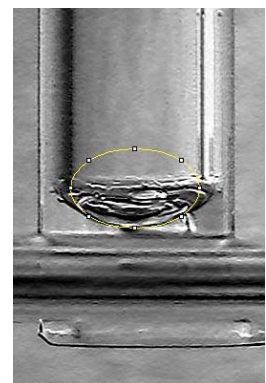
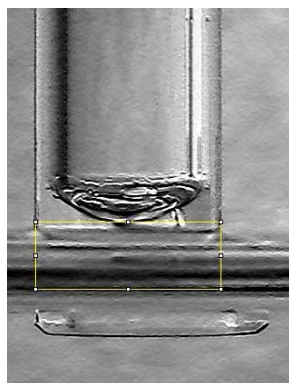
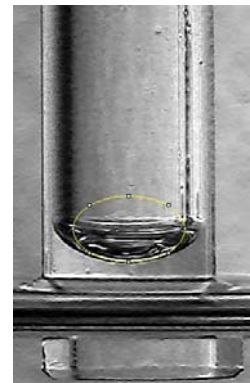
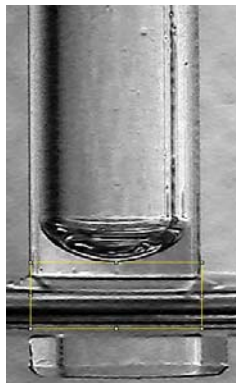
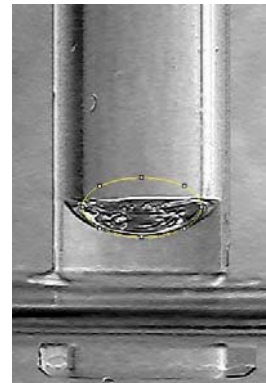
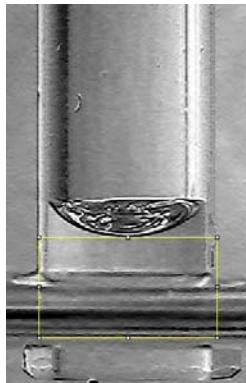
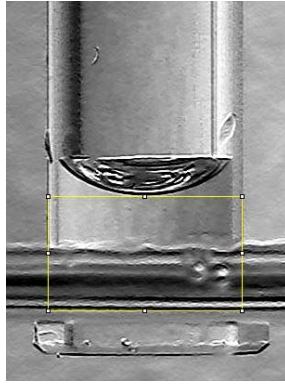
Figuras A1.1-A1.24: Medidas para réplica 1 de disoluciones de SDS en ausencia de NaCl





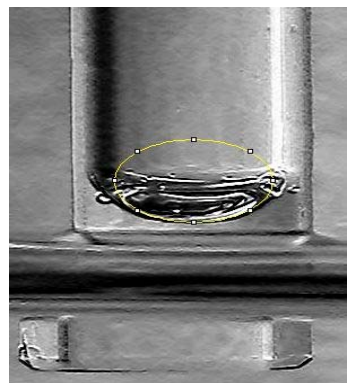
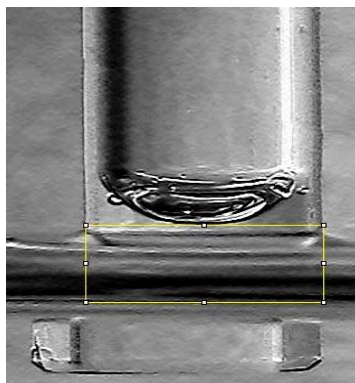
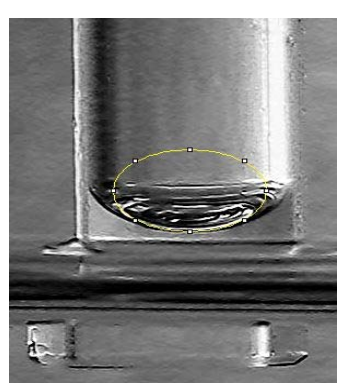
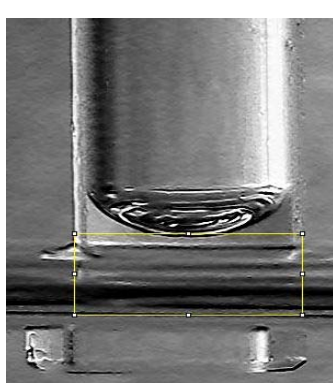
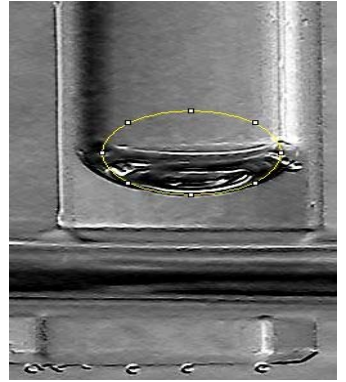
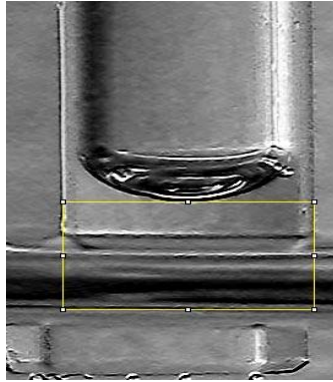
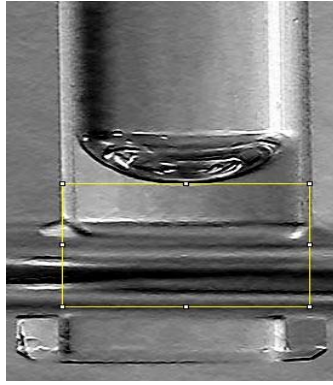
Figuras A1.25-A1.49: Medidas para réplica 2 de disoluciones de SDS en ausencia de NaCl



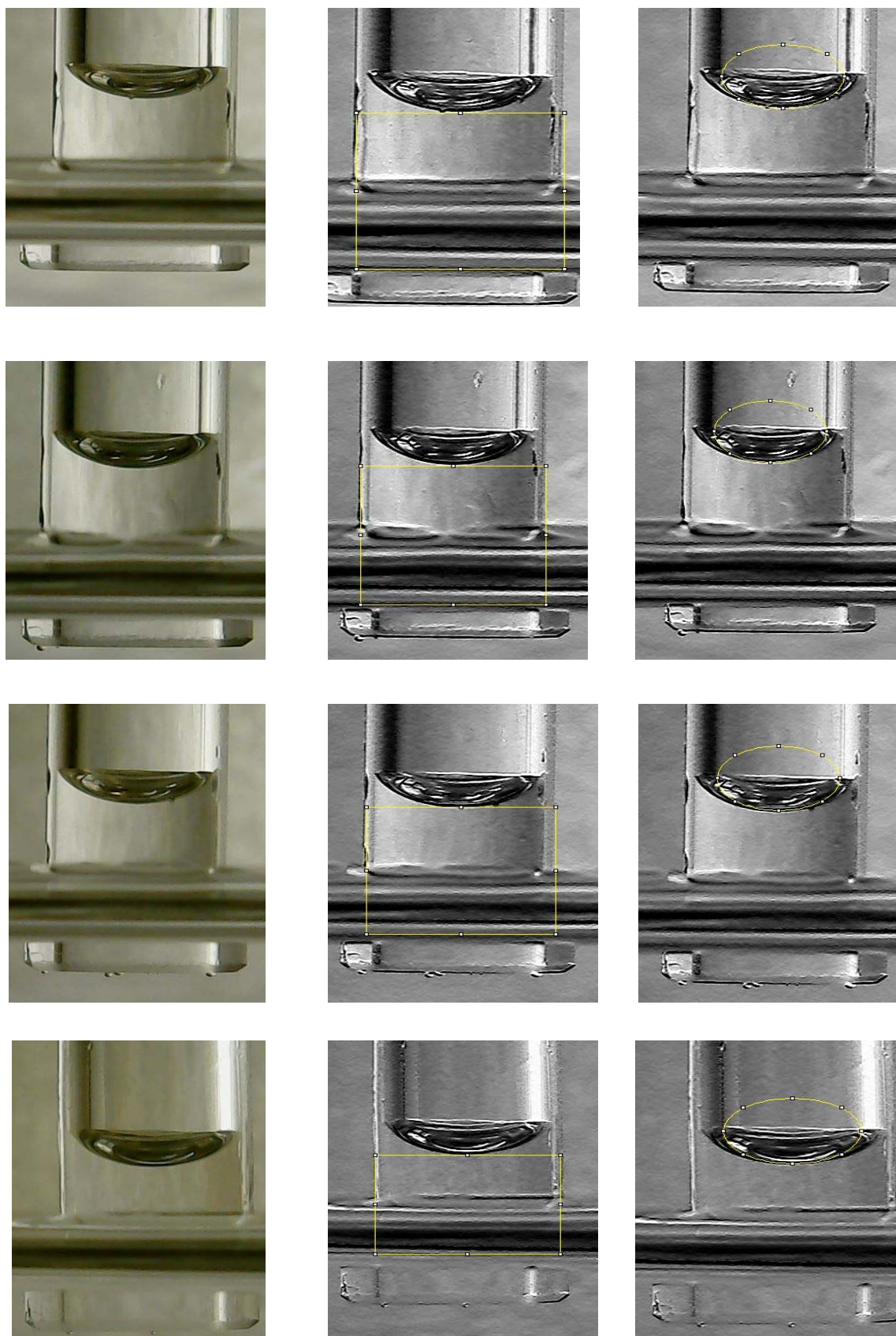


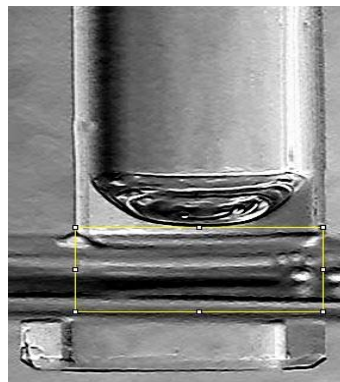
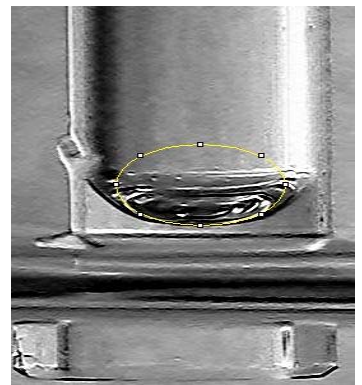
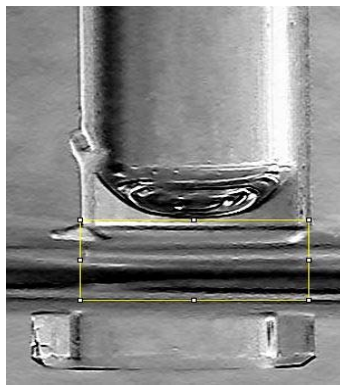
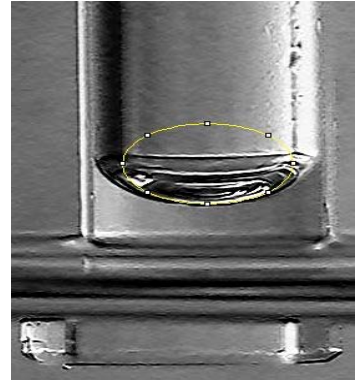
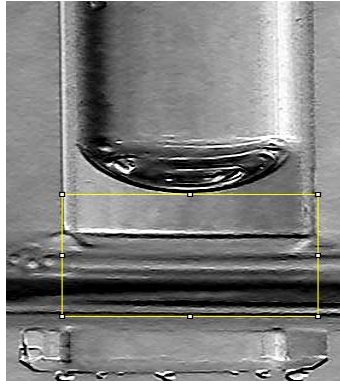
Figuras A1.50-A1.74: Medidas para réplica 1 de disoluciones de SDS en presencia de NaCl





Figuras A1.75-A1.99: Medidas para réplica 2 de disoluciones de SDS en presencia de NaCl





Anexo 2: Tablas de resultados

Tabla A2.1: Medidas de la tensión superficial en concentraciones de SDS en ausencia de NaCl para las distintas réplicas.

Concentración SDS·10³/m	γ/(mN/m) Réplica 1	γ/(mN/m) Réplica 2
0,0558	66,074	73,096
0,0974	75,888	75,837
0,132	71,389	75,605
0,272	68,184	76,629
0,515	67,772	68,548
1,02	66,915	67,053
5,03	40,320	47,547
9,80	49,861	43,540

Tabla A2.2: Medidas de la conductividad eléctrica en concentraciones de SDS en ausencia de NaCl para las distintas réplicas.

Concentración SDS·10³/m	κ/(μS/cm) Réplica 1	κ/(μS/cm) Réplica 2
0,0558	6,4	6,4
0,0974	10,2	10,1
0,132	11,9	12,3
0,272	22,8	22,9
0,515	38,8	38,1
1,02	69	69,8
5,03	325	334
9,80	567	567

Tabla A2.3: Medidas de la adsorción de SDS en ausencia de NaCl mediante modelo sencillo (modelo 1)

Concentración SDS·10³/m	Γ·10⁶/(mol/m²) Réplica 1	Γ·10⁶/(mol/m²) Réplica 2
0,0558	0,155	0,274
0,0974	0,270	0,479
0,132	0,367	0,650
0,272	0,754	1,337
0,515	1,429	2,533
1,02	0,155	0,274
5,03	0,270	0,479
9,80	0,367	0,650

Tabla A2.4: Medidas de la adsorción de SDS en ausencia de NaCl mediante modelo complejo (modelo 2)

Concentración SDS·10³/m	$\Gamma \cdot 10^6 / (\text{mol/m}^2)$ Réplica 1	$\Gamma \cdot 10^6 / (\text{mol/m}^2)$ Réplica 2
0,0558	0,176	0,351
0,0974	0,1756	0,351
0,132	0,176	0,352
0,272	0,177	0,353
0,515	0,177	0,354
1,02	0,177	0,351
5,03	0,176	0,351
9,80	0,176	0,352

Tabla A2.5: Medidas de la tensión superficial en concentraciones de SDS en presencia de NaCl para las distintas réplicas

Concentración SDS en presencia de NaCl·10³/m	$\gamma / (\text{mN/m})$ Réplica 1	$\gamma / (\text{mN/m})$ Réplica 2
0,0627	108,751	109,469
0,0801	100,337	105,930
0,108	96,883	96,883
0,268	80,953	80,569
0,515	72,554	71,389
1,04	61,027	60,285
10,0	46,471	47,211
50,9	41,345	44,185

Tabla A2.6: Medidas de la conductividad eléctrica en concentraciones de SDS en presencia de NaCl para las distintas réplicas

Concentración SDS en presencia de NaCl·10³/m	$\kappa / (\mu\text{S/cm})$ Réplica 1	$\kappa / (\mu\text{S/cm})$ Réplica 2
0,0627	1055	1013
0,0801	1042	1062
0,108	1060	1069
0,268	1073	1078
0,515	1080	1086
1,04	1105	1117
10,0	1500	1500
50,9	2660	2660

Tabla A2.7: Medidas de la adsorción de SDS en presencia de NaCl mediante modelo sencillo (modelo 1)

Concentración SDS en presencia de NaCl·10³/m	$\Gamma \cdot 10^6 / (\text{mol/m}^2)$ Réplica 1	$\Gamma \cdot 10^6 / (\text{mol/m}^2)$ Réplica 2
0,0627	1,127	1,210
0,0801	1,439	1,545
0,108	1,936	2,079
0,268	4,821	5,177
0,515	9,247	9,931
1,04	18,656	20,036
10,0	1,127	1,210
50,9	1,439	1,545

Tabla A2.8: Medidas de la adsorción de SDS en presencia de NaCl mediante modelo complejo (modelo 2)

Concentración SDS en presencia de NaCl·10³/m	$\Gamma \cdot 10^6 / (\text{mol/m}^2)$ Réplica 1	$\Gamma \cdot 10^6 / (\text{mol/m}^2)$ Réplica 2
0,0627	6,585	7,136
0,0801	6,584	7,135
0,108	6,583	7,134
0,268	6,574	7,125
0,515	6,561	7,111
1,04	6,535	7,082
10,0	6,585	7,136
50,9	6,584	7,135